

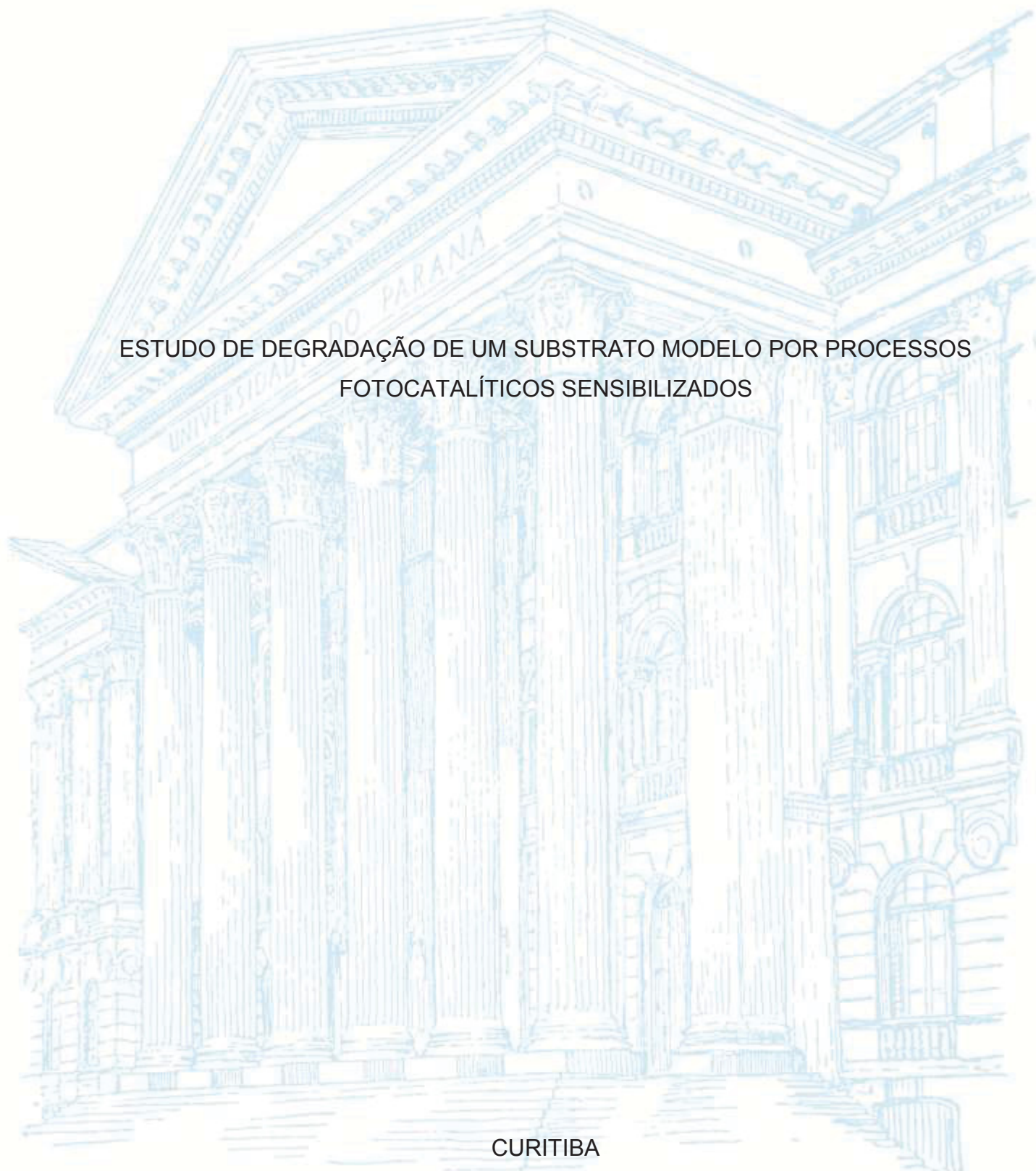
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LARISSA BACH TOLEDO

ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DE UM SUBSTRATO MODELO POR PROCESSOS  
FOTOCATALÍTICOS SENSIBILIZADOS

CURITIBA

2018



LARISSA BACH TOLEDO

ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DE UM SUBSTRATO MODELO POR PROCESSOS  
FOTOCATALÍTICOS SENSIBILIZADOS

Tese apresentada como requisito parcial à  
obtenção do título de Doutor em Química, Curso  
de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências  
Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

T649e

Toledo, Larissa Bach

Estudo de degradação de um substrato modelo por processos  
fotocatalíticos sensibilizados / Larissa Bach Toledo. – Curitiba, 2018.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Patricio Guillermo Peralta-Zamora.

1. Corantes fotossensibilizantes. 2. Corantes. 3. Sulfametoxazol. I.  
Universidade Federal do Paraná. II. Peralta-Zamora, Patricio Guillermo.  
III. Título.

CDD: 547.86

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

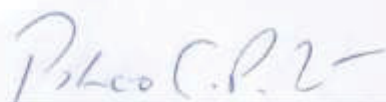
TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DE UM SUBSTRATO MODELO POR  
PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS SENSIBILIZADOS**

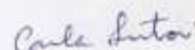
por

**LARISSA BACH TOLEDO**

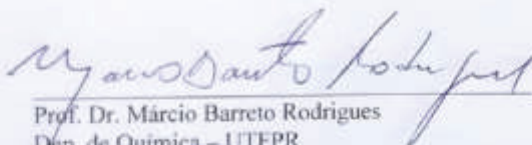
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



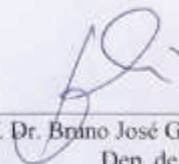
Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Carla Sirtori  
Instituto de Química – UFRGS



Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues  
Dep. de Química – UTFPR



Prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 31 de agosto de 2018.

Dedico este trabalho a todos que fazem ciência, para que jamais deixem de acreditar, pois como disse John Dewey “Todos os grandes avanços da ciência nasceram de uma nova audácia da imaginação”.

## **AGRADECIMENTOS**

À UFPR, pelo ambiente e infraestrutura disponível. Em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química, com os mais sinceros agradecimentos a cada membro do corpo docente, administrativo e da coordenação, que juntos dedicam seu tempo e esforços para oferecer ensino de qualidade.

Aos órgãos de fomento, Capes e CNPq, pela bolsa de estudo e financiamento de projetos, que viabilizam e incentivam a pesquisa e desenvolvimento neste país.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, pelas imagens de MEV e MET apresentadas neste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora, grande professor e orientador. Obrigada por compartilhar seu conhecimento, disponibilizar tempo e paciência para a realização deste trabalho. Agradeço também pela afável companhia e incontáveis cafézinhos regados a agradáveis discussões. Admiro a pessoa, professor e pesquisador que é. Seus ensinamentos me inspiram, e espero que inspirem mais pessoas.

Ao Prof. Dr. Bruno J. G. da Silva que prontamente aceitou a participação da banca de defesa e acompanhou o desenvolvimento deste trabalho, avaliou os relatórios anuais e contribuiu na etapa de qualificação. Meus agradecimentos se estendem ao Prof. Dr. Marco T. Grassi que também levantou questionamentos importantes na etapa de qualificação e vem participando da minha formação acadêmica desde o mestrado.

Aos professores Dr. Márcio Barreto Rodrigues (UTFPR) e Dra. Carla Sirtori (UFRGS), que gentilmente aceitaram avaliar este trabalho na banca de defesa e contribuíram para a finalização deste documento.

Ao LabQAm, por proporcionar um ambiente amigável e caloroso, e por conviver com pessoas tão especiais. Aos amigos de longa data, amigos de fora do ambiente de trabalho e amigos dos grupos Tecnotrater, GAQQ, Crome e GQA, pelo convívio diário, por todas as “gordices”, cafés, conselhos, abraços e sorrisos. Desculpem-me, mas não me permito citar nomes, já que a chance de esquecer alguém é grande, pois ao longo destes anos construí e fortaleci amizades, e seria injusto listá-las. Contudo, não posso deixar de agradecer Emmyli que participou ativamente deste trabalho durante sua iniciação científica.

Por último, mas não menos importante, eu quero agradecer a minha família, e nesta hora faltam-me palavras para agradecer, mas o amor e apoio que recebi deles me incentivam a buscar sempre mais. Sou imensamente grata a meus pais José Moacir e Helena, por me proporcionarem a melhor educação e vibrarem comigo a cada etapa concluída, mesmo estando longe. Agradeço também a minha irmã Andressa que sempre me apoiou e torceu por mim, além de me aguentar nos desabafos por telefone. Vocês foram emocionalmente essenciais.

E a meu querido marido Alexandre, que é um grande parceiro ao meu lado, me apoiou em todos os momentos, compreendeu minhas ausências pelo tempo dedicado aos estudos e sempre me motivou a ir além. Sua cumplicidade e incentivo foram indispensáveis para a realização deste trabalho

Enfim, tenho consciência que sozinha jamais conseguiria realizar este trabalho. Por isso, exponho o meu profundo e sincero agradecimento a todos que se envolveram para a concretização deste trabalho, seja intelectual ou emocionalmente.

## RESUMO

A procura por processos fotocatalíticos mediados por radiação solar tem estimulado a modificação de sistemas já consolidados, com destaque para processos de fotocatalise heterogênea assistidos por agentes sensibilizantes. Neste trabalho foi avaliada a capacidade de corantes sintéticos, pigmentos naturais e nanopartículas de prata na sensibilização do processo de fotocatalise mediado por  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, utilizando sulfametoxazol como substrato modelo. Os estudos envolveram o uso de fontes de radiação de diferentes energias e potências, objetivando, principalmente, avaliar o efeito dos sensibilizantes frente a radiação UV, Vis e UV-Vis. Estudos preliminares mostraram que a molécula de sulfametoxazol é resistente à degradação por processos de fotólise, sendo significativamente sensível apenas quando exposta a radiação UV-C. Os corantes são uma boa alternativa para sensibilização do processo, sendo amplamente utilizados na elaboração de células solares que objetivam a geração de energia a partir da radiação solar. Neste estudo, entretanto, o uso de corantes e pigmentos (antocianinas, clorofila e  $\beta$ -caroteno) livres e imobilizados somente mostrou efeitos significativos em processos assistidos por radiação UV-Vis, ou seja, a presença da radiação UV é extremamente importante para a ativação do semicondutor. Nanopartículas de prata com diâmetro médio da ordem de 5 nm foram depositadas na superfície do  $\text{TiO}_2$  P25 por um processo de fotorredução *in-situ*, o que permitiu a obtenção de um material com intensa absorção na região do visível, em razão do fenômeno de ressonância plasmônica de superfície. Assim como no caso anterior, estes materiais somente evidenciaram efeitos sinérgicos em processos assistidos por radiação UV-Vis. Em função dos principais resultados aqui observados, conclui-se que, diferentemente do que é explicitado na literatura científica corrente, o uso de sensibilizantes somente mostra efeitos positivos quando na presença de radiação UV, o que implica a necessidade de fotoativação direta dos fotocatalisadores.

Palavras-chave: Fotocatalise Heterogênea. Processos sensibilizados. Corantes. Pigmentos naturais. Nanopartículas de prata. Sulfametoxazol.



## ABSTRACT

The demand for photocatalytic processes mediated by solar radiation has stimulated the modification of already consolidated systems, with emphasis on heterogeneous photocatalysis processes assisted by sensitizing agents. In this work, the ability of synthetic dyes, natural pigments and silver nanoparticles in the sensitization of the photocatalytic process mediated by TiO<sub>2</sub> Degussa P25, using sulfamethoxazole as a model substrate was evaluated. The studies involved the use of radiation sources of different energies and potencies, aiming mainly to evaluate the effect of the sensitizers against UV, Vis, and UV-Vis radiation. Preliminary studies have shown that the sulfamethoxazole molecule is resistant to degradation by photolysis and is significantly sensitive only when exposed to UV-C radiation. The dyes are a good alternative for sensitization of the process, being widely used in the elaboration of solar cells that aim at the generation of energy from the solar radiation. In this study, however, the use of free and immobilized dyes and pigments (anthocyanins, chlorophyll and  $\beta$ -carotene) only showed significant effects in processes assisted by UV-Vis radiation, so, the presence of UV radiation is extremely important in the semiconductor activation. Silver nanoparticles with a mean diameter of 5 nm were deposited on the surface of the TiO<sub>2</sub> P25 by an in situ photoreduction process, which allowed the obtaining of a material with intense absorption in the visible region, due to the phenomenon of localized surface resonance plasmon. As in the previous case, these materials only showed synergistic effects in processes assisted by UV-Vis radiation. It is concluded that, contrary to what is stated in the current scientific literature, the use of sensitizers only shows positive effects when in the presence of UV radiation, which implies the need for direct photoactivation of the photocatalysts.

Key-Words: Heterogeneous Photocatalysis. Sensitized process. Dyes. Natural Dyes. Silver Nanoparticles. Sulfamethoxazole.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	24
FIGURA 02 - CÉLULAS UNITÁRIAS DAS FASES CRISTALINAS RUTILO E ANATASE.....	26
FIGURA 03 - EXEMPLO DE DEFEITOS NA ESTRUTURA DO TiO <sub>2</sub> .....	27
FIGURA 04 - DIAGRAMA PARA A EXCITAÇÃO DO TiO <sub>2</sub> E FORMAÇÃO DE RADICAIS (REAÇÃO EM pH 7,0).....	28
FIGURA 05 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESCOAMENTO DE ELÉTRONS E LACUNAS NA ASSOCIAÇÃO ANATASE/RUTILO .....	30
FIGURA 06 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS PRINCÍPIOS DA SENSIBILIZAÇÃO POR CORANTE NA SUPERFÍCIE DOS FOTOCATALISADORES. ....	33
FIGURA 07 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO EFEITO PROVOCADO PELA PRESENÇA DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE PRATA NA SUPERFÍCIE DOS FOTOCATALISADORES. (A) ESCOAMENTO DE ELÉTRONS, (B) ATIVAÇÃO PLASMÔNICA.....	41
FIGURA 08 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO SULFAMETOXAZOL .....	44
FIGURA 09 – ALGUMAS REAÇÕES OBSERVADAS NO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO PROPOSTOS PELA LITERATURA.....	47
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA....	51
FIGURA 11 - REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA UTILIZADO EM ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR ARTIFICIAL.....	52
FIGURA 12 - REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA UTILIZADO EM ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO VISÍVEL COM LÂMPADA HALÓGENA E FILTRO DE RADIAÇÃO K <sub>2</sub> .....	53
FIGURA 13 - REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA UTILIZADO EM ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO VISÍVEL COM LÂMPADA DE LED .....	53
FIGURA 14 - ESPECTRO UV-Vis DA SMX OBTIDO PELO DETECTOR DAD APÓS A SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA (2,5 mg L <sup>-1</sup> DE SMX EM pH 4,0).....	60
FIGURA 15 - CROMATOGRAMA DE ALGUNS PONTOS DA CURVA ANALÍTICA DO SULFAMETOXAZOL (t <sub>R</sub> = 10,7 min) EM HPLC-DAD (270 nm).....	61

FIGURA 16 - CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE SMX POR HPLC-DAD (SOLUÇÃO AQUOSA, pH 4,0 E COLUNA DE SEPARAÇÃO DE 25 cm).....	61
FIGURA 17 - CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE SMX POR HPLC-DAD (SOLUÇÃO AQUOSA, pH 4,0 E COLUNA DE SEPARAÇÃO DE 10 cm).....	63
FIGURA 18 - ESPECTRO UV DA SOLUÇÃO AQUOSA DE SULFAMETOXAZOL EM pH 4,0 E 5,0 mg L <sup>-1</sup> .....	64
FIGURA 19 - CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL EM SOLUÇÃO AQUOSA NO ESPECTROFOTÔMETRO UV-Vis .....	64
FIGURA 20 - ESPECTRO DE EMISSÃO CARACTERÍSTICO DA FONTE DE RADIAÇÃO SOLAR ARTIFICIAL (A); GRÁFICO DA DENSIDADE DE POTÊNCIA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA LÂMPADA, OBTIDO PELAS MEDIDAS DE RADIÔMETRO .....	65
FIGURA 21 - AJUSTE CINÉTICO DE ORDEM ZERO PARA A DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO NO PROCESSO DE ACTINOMETRIA UTILIZANDO A DISTÂNCIA ENTRE LÂMPADA E TOPO DA SOLUÇÃO = 7,5 cm; DIÂMETRO DO REATOR: 3,0 cm.....	66
FIGURA 22 - ESPECTRO UV-Vis DOS FILTROS DE RADIAÇÃO .....	66
FIGURA 23 - (A) GRÁFICO DA DENSIDADE DE POTÊNCIA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA LÂMPADA LED 6W, OBTIDO PELAS MEDIDAS DE RADIÔMETRO; (B) ESPECTRO DE EMISSÃO CARACTERÍSTICO DE LED .....	67
FIGURA 24 - ESPECTRO DE EMISSÃO CARACTERÍSTICO DA LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO DE ALTA PRESSÃO .....	68
FIGURA 25 - ESPECTRO DE ADSORÇÃO DO SULFAMETOXAZOL NOS ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM TiO <sub>2</sub> NO ESCURO (pH 4,0). .....	69
FIGURA 26 - FOTÓLISE UV-C DE SMX, MONITORADO POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis .....	70
FIGURA 27 - CROMATOGRAMAS DO PROCESSO DE FOTÓLISE DO SULFAMETOXAZOL (t <sub>R</sub> = 10,7 min) FRENTE À RADIAÇÃO UV-C (MONITORADO EM 270 nm).....	71
FIGURA 28 - (A) PERFIL ESPECTRAL DO SULFAMETOXAZOL DURANTE A FOTÓLISE COM RADIAÇÃO UV-A; (B) PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO IDENTIFICADOS NA LITERATURA NA DEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL POR FOTÓLISE UV-C E UV-A. ....	72

FIGURA 29 - CROMATOGRAMA DA DEGRAÇÃO VIA FOTÓLISE UV-A DA MOLÉCULA DE SULFAMETOXAZOL ( $t_R = 10,7$ min) E SURGIMENTO DE PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO ( $t_{R1} = 5,55$ min; $t_{R2} = 7,16$ min) MONITORADA EM 230 nm. ....	72
FIGURA 30 - ESPECTRO UV DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO FORMADOS NO PROCESSO DE FOTÓLISE UV-A.....	73
FIGURA 31 – COMPARAÇÃO ENTRE A FORMAÇÃO DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO EM RELAÇÃO À ÁREA INICIAL DE SMX NO PROCESSO DE FOTÓLISE UV-A (MONITORADO EM 230 nm) E A DEGRADAÇÃO DE SMX.....	73
FIGURA 32 - COMPARAÇÃO DA METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE SMX DURANTE A FOTÓLISE (UV-A) POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis E HPLC-DAD (270 nm) .....	74
FIGURA 33 - COMPARAÇÃO DO PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO SMX (FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA) FRENTE RADIAÇÃO UV-A MONITORADO POR HPLC-DAD .....	75
FIGURA 34 - CROMATOGRAMA DE DEGRADAÇÃO DO SMX ( $t_R = 10,7$ min) E FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO SOB RADIAÇÃO UV-A (230 nm).....	75
FIGURA 35 - ESPECTROS DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO OBSERVADOS NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UV-A, ORGANIZADOS POR ORDEM DE ELUIÇÃO .....	76
FIGURA 36 – COMPARAÇÃO ENTRE FORMAÇÃO DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO EM RELAÇÃO À ÁREA INICIAL DE SMX NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE UV-A (MONITORADO EM 230 nm) E A DEGRADAÇÃO DE SMX .....	77
FIGURA 37 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO (RESULTADOR OBTIDOS POR MEIO DO HPLC-DAD).....	79
FIGURA 38 - REFERÊNCIAS DE DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL PARA A LÂMPADA HALÓGENA COM E SEM O FILTRO DE RADIAÇÃO K2 .....	81
FIGURA 39 – COMPARAÇÃO ENTRE A FORMAÇÃO DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO EM RELAÇÃO À ÁREA INICIAL DE SMX NO PROCESSO DE: (a) FOTÓLISE UTILIZANDO LÂMPADA HALÓGENA; (b) FOTOCATÁLISE UTILIZANDO LÂMPADA HALÓGENA. (MONITORADO EM 230 nm).....	81
FIGURA 40 - ESTRUTURAS DO SMX E DO FOTOISÔMERO.....	82

FIGURA 41 - PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL PARA A LAMPADA LED .....	82
FIGURA 42 - DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL COM CORANTE ADSORVIDO AO TiO <sub>2</sub> E LÂMPADA HALÓGENA (A) E LÂMPADA LED 6W (B). ....	85
FIGURA 43 - ESFERAS DE QUITOSANA COM CORANTE ADSORVIDO: LARANJA RETIVO 16 (A); VERDE LUZ (B); RODAMINA B (C); AZUL DE METILENO (D); VERMELHO REATIVO 195 (E); AZUL REATIVO 222 (F).....	87
FIGURA 44 - ESTRUTURA DOS CORANTES E DA QUITOSANA, EM DESTAQUE SÃO OS GRUPAMENTOS QUE FAVORECEM A ADSORÇÃO. LARANJA REATIVO 16 (A); VERDE LUZ (B); AZUL REATIVO 222 (C); VERMELHO REATIVO 195 (D); ESTRUTURA POLIMÉRICA DA QUITOSANA (E).....	88
FIGURA 45 - ESTRUTURA DOS CORANTES CATIÔNICOS: AZUL DE METILENO (A); RODAMINA B (B). ....	88
FIGURA 46 - (A) FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO AS ESFERAS DE QUITOSANA COM CORANTE ADSORVIDO; (B) COMPARAÇÃO ENTRE A ADSORÇÃO E A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA O CORANTE ANIÔNICO AZUL REATIVO 222 E O CATIÔNICO RODAMINA B .....	89
FIGURA 47 - ESFERAS DE QUITOSANA COM CORANTE E TiO <sub>2</sub> ADSORVIDAS EM ETAPA PRÉVIA DA RETICULAÇÃO. AZUL REATIVO 222(A) E RODAMINA B (B) .....	90
FIGURA 48 - COMPARAÇÃO ENTRE A ADSORÇÃO E A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA AS ESFERAS DE QUITONASA COM O CORANTE AZUL REATIVO 222 /RODAMINA B E O TiO <sub>2</sub> ADSORVIDOS ANTES DA ETAPA DE RETICULAÇÃO.....	90
FIGURA 49 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO COMO SENSIBILIZADOR OS CORANTES EM SOLUÇÃO .....	91
FIGURA 50 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO, DIRETAMENTE NA SOLUÇÃO, COMO SENSIBILIZADOR O AZUL DE METILENO EM TRÊS CONCENTRAÇÕES DISTINTAS.....	92
FIGURA 51 - ESPECTRO UV-Vis DOS EXTRATOS OBTIDOS.....	93
FIGURA 52 - ESTRUTURA GENÉRICA DAS ANTOCIANINAS (A); POSSÍVEL ANCORAGEM ENTRE A ANTOCIANINA E O TiO <sub>2</sub> (B).....	93
FIGURA 53 - ESTRUTURA DA CLOROFILA.....	94
FIGURA 54 - ESTRUTURA DO β-CAROTENO .....	94

FIGURA 55 - GRÁFICOS DE DEGRADAÇÃO UTILIZANDO O $\text{TiO}_2$ COM EXTRATO DE FRAMBOESA ADSORVIDO (A); $\text{TiO}_2$ COM EXTRATO DE AMORA ADSORVIDO (B); E $\text{TiO}_2$ COM EXTRATO DE BETERRABA ADSORVIDO (C) .....	95
FIGURA 56 - GRÁFICOS DE DEGRADAÇÃO UTILIZANDO O $\text{TiO}_2$ COM EXTRATO DE $\beta$ -CAROTENO ADSORVIDO (A); $\text{TiO}_2$ COM EXTRATO DE ESPINAFRE ADSORVIDO (B) .....	96
FIGURA 57 - GRÁFICOS DE DEGRADAÇÃO DO SMX UTILIZANDO O $\text{TiO}_2$ P25 COM SENSIBILIZANTES EM SOLUÇÃO: (A) EXTRATO DE AMORA; (B) EXTRATO DE ESPINAFRE; (C) $\beta$ -CAROTENO E (D) EXTRATO DE BETERRABA .....	97
FIGURA 58 - $\text{TiO}_2$ MODIFICADOS COM PRATA EM DIFERENTES PROPORÇÕES (DA ESQUERDA PARA A DIREITA: 2,5% Ag; 4,0% Ag; 5,0% Ag; 7,5% Ag; 12,5% Ag; 20,0% Ag; 33,3% Ag; $\text{TiO}_2$ P25) .....	98
FIGURA 59 - $\text{TiO}_2$ MODIFICADOS COM PRATA EM DIFERENTES PROPORÇÕES E CALCINADOS A 400 °C (DA ESQUERDA PARA A DIREITA: 2,5% Ag; 4,0% Ag; 5,0% Ag; 7,5% Ag; 12,5% Ag; 20,0% Ag; 33,3% Ag; $\text{TiO}_2$ P25) .....	99
FIGURA 60 - DRUV-Vis DOS MATERIAIS NÃO CALCINADOS (A) E DOS MATERIAIS CALCINADOS A 400 °C POR DUAS HORAS (B) .....	99
FIGURA 61 - (A) EXEMPLO DE COMO FOI ESTIMADO O <i>BAND GAP</i> DOS MATERIAIS; (B) PERFIL DOS COEFICIENTES DE ABSORÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS COM PRATA E QUE NÃO FORAM CALCINADOS E (C) DOS MATERIAIS CALCINADOS .....	101
FIGURA 62 - DIFRATOGRAMAS DE RAIO X PARA O FOTOCATALISADOR REFERÊNCIA – $\text{TiO}_2$ P25 E OS FOTOCATALISADORES CONTENDO 10% DE Ag: EM VERMELHO (MATERIAL CALCINADO) E EM AZUL (MATERIAL NÃO CALCINADO). .....	103
FIGURA 63 - IMAGENS DE MEV: A) $\text{TiO}_2$ P25; B) FOTOCATALISADOR CONTENDO 7,5% DE Ag NÃO CALCINADO (ELÉTRONS SECUNDÁRIOS); (C) FOTOCATALISADOR CONTENDO 7,5% DE Ag NÃO CALCINADO (ELÉTRONS RETROESPALHADOS). .....	104
FIGURA 64 - IMAGENS DE EDS: A) FOTOCATALISADOR CONTENDO 2,5% DE Ag CALCINADO E AO LADO AS IMAGENS INDICANDO AS REGIOES QUE ESTÃO PRESENTE OS ÁTOMOS DE PRATA (VERDE); B) FOTOCATALISADOR CONTENDO 7,5% DE Ag NÃO CALCINADO E AO LADO AS IMAGEN INDICANDO AS REGIÕES QUE ESTÃO PRESENTE OS ÁTOMOS DE PRATA (VERDE) .....	105

FIGURA 65 – IMAGEM DE MET (25.000x DE MAGNIFICAÇÃO) PARA FOTOCATALISADOR REFERENCIA $\text{TiO}_2$ P25.....	106
FIGURA 66 – IMAGEM DE MET (25.000x DE MAGNIFICAÇÃO) PARA FOTOCATALISADOR MODIFICADO COM 7,5% DE Ag E CALCINADO (AgNPs DESTACADAS).....	106
FIGURA 67 – IMAGEM DE MET (100.000x DE MAGNIFICAÇÃO) PARA FOTOCATALISADOR MODIFICADO COM 7,5% DE Ag E CALCINADO (AgNPs indicada).....	107
FIGURA 68 - FOTOCROMISMO OBSERVADO AO EXPOR OS MATERIAIS CALCINADOS À RADIAÇÃO SOLAR NATURAL .....	108
FIGURA 69 - FOTOCROMISMO OBSERVADO AO UTILIZAR RADIAÇÃO SOLAR ARTIFICIAL E RADIAÇÃO VISÍVEL .....	108
FIGURA 70 - PERFIL DE DEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL UTILIZANDO OS SEMICONDUTORES MODIFICADOS COM PRATA E LÂMPADA HALÓGENA (UV-Vis).....	109
FIGURA 71 - DEGRADAÇÃO DO SMX FRENTE A RADIAÇÃO SOLAR SIMULADA E APENAS À VISÍVEL, COMPARAÇÃO ENTRE FOTOCATALISADORES MODIFICADOS COM 2,5% DE Ag E O REFERÊNCIA .....	110
FIGURA 72 - COMPARAÇÃO ESPECTRAL ENTRE O <i>BAND GAP</i> DO $\text{TiO}_2$ 2,5% Ag NÃO CALCINADO COM O ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DO FILTRO DE RADIAÇÃO K2 .....	111
FIGURA 73 - RERESSENTAÇÃO DA BARREIRA DE SCHOTTKY NA PARTICULA DO SEMICONDUTOR MODIFICADO COM Ag .....	112
FIGURA 74 - DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (LED 6 W), UTILIZANDO FOTOCATALISADORES MODIFICADOS COM Ag E O $\text{TiO}_2$ P25 .....	113
FIGURA 75 - DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO FOTOCATALISADORES MODIFICADOS COM 7,5% DE Ag NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO UV-Vis (A) E VISÍVEL (B) .....	115
FIGURA 76 - COMPARAÇÃO ESPECTRAL ENTRE O AZUL DE METILENO (5 mg $\text{L}^{-1}$ pH 7,0) E O ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DO FILTRO DE RADIAÇÃO K2 .....	116
FIGURA 77 - RELAÇÃO DAS LÂMPADAS UTILIZADAS PARA AVALIAR FOTOCATÁLISE, BASEADO NA TABELA 01 PREVIAMENTE MOSTRADA .....	117

FIGURA 78 – COMPARAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE SMX UTILIANDO A LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO E OS SEMICONDUTORES MODIFICADOS EM REALAÇÃO AO P25 .....	118
--	-----



## LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - RESUMO DA LITERATURA SOBRE O EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE PRATA NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	38
TABELA 02 – PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SMX .....	44
TABELA 03 - FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO 2 <sup>3</sup> UTILIZADO PARA AVALIAR A DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL COM RADIAÇÃO SOLAR ARTIFICIAL.....	52
TABELA 04 - GRADIENTE PARA ANÁLISE EM HPLC-DAD DE SULFAMETOXAZOL DURANTE A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	58
TABELA 05 - GRADIENTE PARA ANÁLISE EM HPLC-DAD DE SULFAMETOXAZOL DURANTE A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA PRESENÇA DE PIGMENTOS NATURAIS .....	58
TABELA 06 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DA CURVA DE 0,01 - 7,5 COM AS CURVAS DE 0,01 - 0,25 e 0,25 - 7,5 mg L <sup>-1</sup> .....	62
TABELA 07 - RESUMO DA CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS .....	68
TABELA 08 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> UTILIZADO PARA INVESTIGAR A DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL FRENTE A EXPOSIÇÃO À LÂMPADA HALÓGENA .....	78
TABELA 09 - PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO, APÓS 120 MINUTOS (RESULTADOS OBTIDOS POR HPLC-DAD).....	79
TABELA 10 - EFEITOS DE PRIMEIRA, SEGUNDA E TERCEIRA ORDEM DOS FATORES AVALIADOS NO PLANEJAMENTO 2 <sup>3</sup> .....	79
TABELA 11 - RELAÇÃO DOS CORANTES E SUAS CARACTERÍSTICAS VISANDO UTILIZÁ-LOS COMO SENSIBILIZANTES EM SOLUÇÃO.....	83
TABELA 12 - <i>BAND GAP</i> ESTIMADO PARA OS MATERIAIS MODIFICADOS COM AgNPs NÃO CALCINADOS .....	101
TABELA 13 - <i>BAND GAP</i> ESTIMADO PARA OS MATERIAIS MODIFICADOS COM AgNPs CALCINADOS .....	102

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>A</b>	– Área de determinado tempo
<b>A/A<sub>0</sub></b>	– Relação da área em determinado tempo e da área do tempo zero
<b>A<sub>0</sub></b>	– Área do ponto zero
<b>ACN</b>	– Acetonitrila
<b>AgNPs</b>	– Nanopartículas de Prata
<b>BC</b>	– Banda de Condução
<b>BV</b>	– Banda de valência
<b>C18</b>	– Octadecilsilano
<b>COD</b>	– Carbono orgânico dissolvido
<b>Cu K<math>\alpha</math></b>	– Feixe de radiação monocromática
<b>DAD</b>	– Detector de arranjo de diodos – do inglês “ <i>Diode Array Detector</i> ”
<b>DRUV-Vis</b>	– Espectroscopia de reflectância difusa na região ultravioleta-visível
<b>DRX</b>	– Difractometria de Raio X
<b>EDS</b>	– Espectroscopia de energia dispersiva de raio X – do inglês “ <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> ”
<b>HOMO</b>	– Orbital molecular ocupado mais alto – do inglês “ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ”
<b>HPLC</b>	– Cromatografia líquida de alta eficiência – do inglês “ <i>High Performance Liquid Chromatography</i> ”
<b>I<sub>n</sub></b>	– Número de fótons absorvidos pelo sistema
<b>ISO</b>	– Normativa internacional – do inglês “ <i>International Organization for Standardization</i> ”
<b>K<sub>act</sub></b>	– Constante de velocidade para cinética de ordem zero (actinometria)
<b>K2</b>	– Filtro Hoya modelo K2
<b>K<sub>a</sub></b>	– Constante de dissociação ácida
<b>K<sub>ow</sub></b>	– Constante de partição octanol/água
<b>LD</b>	– Limite de detecção
<b>lm</b>	– Lúmens (fluxo luminoso)
<b>LMB</b>	– Leuco-azul de metileno
<b>LQI</b>	– Limite de quantificação inferior
<b>LSPR</b>	– Ressonância plasmônica superficial- do inglês “ <i>Localized Surface</i> ”

*Plasmon Ressonance*”

<b>LUMO</b>	– Orbital molecular não ocupado mais baixo – do inglês “ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ”
<b>MB</b>	– Azul de Metileno
<b>MET</b>	– Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	– Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>nm</b>	– Nanômetro
<b>NPs</b>	– Nanopartículas
<b>pK<sub>a</sub></b>	– Logaritmo negativo da constante de dissociação ácida
<b>POAs</b>	– Processos de oxidação avançadas
<b>R<sup>2</sup></b>	– Coeficiente de determinação
<b>R<sub>∞</sub></b>	– Coeficiente de reflexão
<b>rpm</b>	– Rotação por minuto
<b>s</b>	– Desvio Padrão do grupo
<b>SMX</b>	– Sulfametoxazol
<b>t<sub>95%</sub></b>	– Coeficiente de Student para 95% de confiança
<b>t<sub>R</sub></b>	– Tempo de retenção
<b>u.a.</b>	– Unidades arbitrárias
<b>UV</b>	– Ultravioleta
<b>UV-A</b>	– Radiação na faixa ultravioleta na região A
<b>UV-C</b>	– Radiação na faixa ultravioleta na região C
<b>UV-Vis</b>	– Radiação na faixa ultravioleta e visível
<b>Vis</b>	– Radiação na faixa visível
<b><math>\bar{x}</math></b>	– Média dos valores do grupo

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\lambda$	– Comprimento de onda
$\bullet\text{O}_2^-$	– Íon radical superóxido
$\bullet\text{O}_2\text{H}$	– Radical Hidroperoxila
$\bullet\text{OH}$	– Radical hidroxila
$^1\text{O}_2$	– Oxigênio singlete
$\text{D}$	– Corante no estado fundamental
$\text{D}^*$	– Corante no estado excitado
$\text{e}^-$	– Elétron fotogerado
$\text{e}^-/\text{h}^+$	– Par elétron-lacuna
$E_g$	– Energia do <i>Band-gap</i>
$\text{eV}$	– Elétron-volt
$F(R_\infty)$	– Coeficiente de absorbância
$h\nu$	– Energia do fóton
$\text{h}^+$	– Lacuna fotogerada
$\phi$	– Rendimento quântico da reação
$\pi$	– Orbital molecular pi ligante
$\pi^*$	– Orbital molecular pi antiligante
$\sigma$	– Estimativa de desvio padrão experimental

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	22
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	23
2.1	PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA	23
2.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	23
2.2.1	Dióxido de titânio	25
2.2.2	Sistemas assistidos por radiação solar	31
2.2.2.1	<i>Sistemas sensibilizados</i>	32
2.2.2.2	<i>Utilização de corantes e pigmentos como sensibilizadores</i>	33
2.2.2.3	<i>Modificação do TiO<sub>2</sub> com metais</i>	35
2.2.3	Aplicação da fotocatalise na degradação de substratos de relevância ambiental	42
2.2.3.1	<i>Sulfametoxazol</i>	44
<b>3</b>	<b>OBJETIVO</b>	48
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	49
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	49
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS LAMPADAS	49
4.3	TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL	51
4.4	UTILIZAÇÃO DE CORANTES COMO SENSIBILIZANTES	53
4.4.1	Corante adsorvido no TiO <sub>2</sub>	54
4.4.2	Imobilização do corante em esferas de quitosana reticuladas	54
4.5	UTILIZAÇÃO DE PIGMENTOS COMO SENSIBILIZANTES	54
4.5.1	Extração dos pigmentos	54
4.6	MODIFICAÇÃO DO TiO <sub>2</sub> COM PRATA	55
4.7	CONTROLE ANALÍTICO	57
4.7.1	Espectroscopia UV-Vis	57
4.7.2	Cromatografia líquida em alta eficiência com detector de arranjo de diodos	58
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	60
5.1	PARAMETROS DE MÉRITO DOS CONTROLES ANALÍTICOS	60
5.1.1	HPLC-DAD	60
5.1.2	Método Espectroscópico	63
5.2	CARACTERIZAÇÕES DAS FONTES DE RADIAÇÃO	65
5.3	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE SULFAMETOXAZOL	69
5.3.1	Radiação UV-C e UV-A	70
5.3.2	Radiação UV-Vis e Vis	77
5.4	DEGRADAÇÃO SENSIBILIZADA POR CORANTES	83

5.4.1	Corante adsorvido no TiO <sub>2</sub> .....	84
5.4.2	Imobilização do corante em esferas de quitosana reticuladas.....	85
5.4.3	Estudos com corante em solução .....	91
5.5	DEGRADAÇÃO SENSIBILIZADA POR PIGMENTOS NATURAIS.....	92
5.6	DEGRADAÇÃO SENSIBILIZADA POR NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs) .	97
5.6.1	Caracterização TiO <sub>2</sub> -AgNPs.....	97
5.6.2	Utilização dos materiais modificados com prata na fotocatalise heterogênea .....	109
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>120</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>122</b>
	<b>ANEXO I</b> .....	<b>137</b>
	<b>ANEXO II</b> .....	<b>144</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em função de deficiências bem caracterizadas dos sistemas convencionais de tratamento de resíduos, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo de novas alternativas de tratamento, principalmente orientadas à remediação de resíduos contendo espécies orgânicas resistentes à degradação. Dentro deste contexto destacam-se os processos de oxidação avançada (POAs), os quais, de maneira geral, permitem eficiente degradação de substratos orgânicos, em tempos de tratamento relativamente reduzidos.

Nos últimos 30 anos inúmeros estudos têm demonstrado a elevada capacidade de degradação dos POAs fundamentados em fotocatalise heterogênea, principalmente utilizando-se dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e sistemas assistidos por radiação artificial. Em sistemas de tratamento deste tipo se observa que grande parte do custo operacional é devido à necessidade destas fontes artificiais de radiação, o que tem incentivado o estudo de sistemas alternativos, assistidos por radiação solar. Infelizmente, grande parte dos catalisadores usualmente utilizados nestes processos são fotoativados por radiação UV-A, que corresponde apenas a uma pequena fração da radiação solar natural.

Desta forma, existe um grande interesse pelo estudo de sistemas fotossensibilizados que mantenham a elevada capacidade de degradação da fotocatalise tradicional, mas que possam ser ativados por radiação solar. Os primeiros estudos de sistemas fotocatalíticos sensibilizados datam da década de 1990, tipicamente envolvendo o uso de complexos de rutênio, corantes em solução e porfirinas. Embora exista grande interesse pelo desenvolvimento de materiais híbridos que viabilizem a elaboração de células solares, poucos trabalhos relatam o uso deste tipo de materiais em processos de degradação fotocatalítica de substratos de relevância ambiental.

Assim, a presente pesquisa objetiva avaliar o efeito de vários agentes fotossensibilizantes na degradação fotocatalítica do antibiótico sulfametoxazol, utilizando-se  $\text{TiO}_2$  comercial (P25 da Degussa) e radiação solar artificial. Dentre os agentes fotossensibilizadores propostos neste trabalho, destaque deve ser dado aos corantes e pigmentos naturais, em solução ou adsorvidos na superfície do fotocatalisador, e metais nobres, como a prata.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

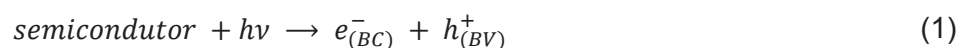
### 2.1 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os processos de oxidação avançada (POAs) são baseados na geração *in situ* de espécies transitórias altamente reativas e com elevado potencial oxidativo, principalmente frente a compostos orgânicos, o que permite, em muitos casos, a sua completa mineralização. Dentre as espécies reativas destaca-se o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que apresenta um dos maiores potenciais de oxidação, aproximadamente 2,8 V (em água a 25 °C). Outra particularidade é que este radical não é seletivo, o que viabiliza a utilização destes processos na degradação de compostos orgânicos de diferentes naturezas (ANDREOZZI et al., 1999; AUGUGLIARO et al., 2012; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A versatilidade dos POAs se dá pelo fato de que o  $\bullet\text{OH}$  pode ser gerado por meio de diversos processos, dentre os quais destacam processos homogêneos (sistema monofásico) e heterogêneos (sistema contendo catalisadores sólidos), assistidos ou não por irradiação. Neste contexto, a fotocatalise heterogênea tem se mostrado promissora, principalmente no que diz respeito à degradação de espécies químicas de relevância ambiental, especialmente em baixas concentrações (ANDREOZZI et al., 1999; MALATO et al., 2002; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

### 2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado que se fundamenta no uso de materiais semicondutores, os quais podem ser ativados pela absorção de um fóton com energia igual ou superior à diferença de energia existente entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC), parâmetro este conhecido como *band gap*. A absorção de radiação provoca a transição de um elétron da BV para a BC, o que produz um estado eletronicamente excitado que se caracteriza pela geração de um par “elétron-lacuna” ( $e^-/h^+$ ), que genericamente está representado na reação 1. De maneira geral, o semicondutor tem a habilidade de transformar fótons em energia química (AUGUGLIARO et al., 2012; HERRMANN, 1999; HERRMANN et al., 1988; HURUM et al., 2003; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



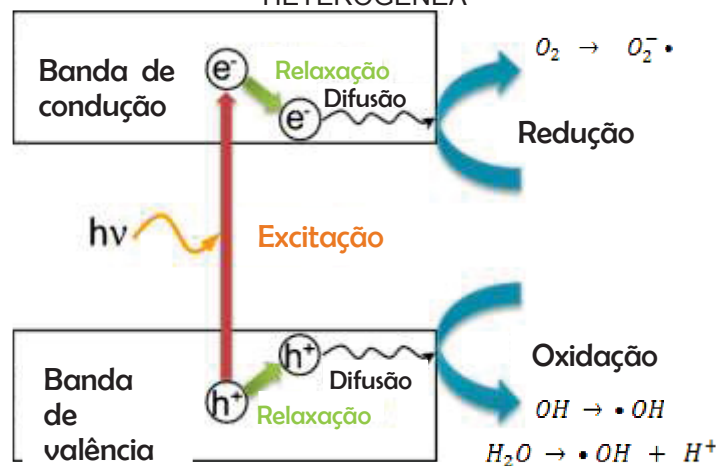


A lacuna apresenta um elevado potencial oxidante, o que a torna capaz de oxidar não apenas compostos orgânicos, mas também moléculas de água e íons hidroxilas que estão adsorvidos na superfície do catalisador, formando radicais hidroxila (reações 2 e 3). Por outro lado, o elétron promovido à BC (potencial redutivo) é capaz de reduzir o oxigênio adsorvido e gerar o radical superóxido (reação 4), o que reduz a probabilidade de recombinação do par  $e^-/h^+$ , que inativa o semiconductor (AUGUGLIARO et al., 2012; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; ZIOLLI e JARDIM, 1998).



Na Figura 01 tem-se a representação da partícula do semiconductor ao ser ativada, indicando a presença dos potenciais de redução na BC e de oxidação na BV, bem como as principais reações genéricas citadas acima. Cabe ressaltar que as entidades “elétron” e “lacuna” não são fixas, elas apresentam mobilidade (descritas na figura como “relaxação e difusão”), o que permite que sejam formadas no bulk da solução e difundam até a superfície para reagirem com as moléculas adsorvidas.

FIGURA 01 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA



FONTE: adaptado de Nakata e Fujishima (2012)

É importante ressaltar que não é apenas  $O_2$  e  $H_2O$  que participam das reações, todas as moléculas e íons presentes no sistema estão passíveis de reações com a lacuna fotogerada ou com o elétron, além de reagirem com os radicais formados. Outro fator importante é que a volta do  $e^-$  para a  $h^+$  cessa a geração de radicais e os potenciais de redução e oxidação são extintos, dessa forma a recombinação  $e^-/h^+$  é indesejada.

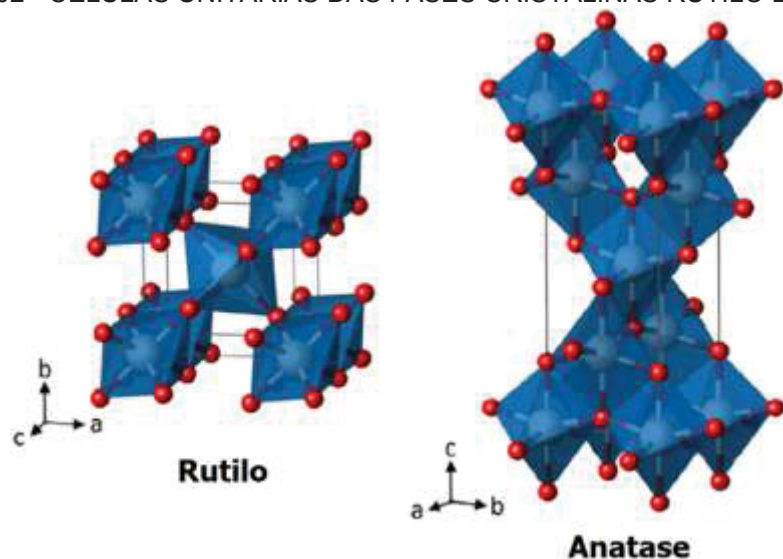
Dentre os catalisadores utilizados destacam-se os óxidos semicondutores, como óxido de zinco (ZnO), trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>), óxido de níquel (NiO) e, em especial, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Este último tem sido amplamente utilizado em estudos de degradação de poluentes de relevância ambiental, principalmente em função de características como elevada atividade fotocatalítica, baixo custo e estabilidade frente a fotocorrosão (AUGUGLIARO et al., 2012; HERRMANN, 1999; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

### 2.2.1 Dióxido de titânio

O TiO<sub>2</sub> pode ser encontrado na natureza em três fases polimórficas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). As duas primeiras são as formas mais comuns e mais fotoativas, sendo de fácil obtenção. Neste sentido, destaque deve ser dado a anatase que é termodinamicamente menos estável que a fase rutilo, porém em temperaturas mais brandas (<600 °C) sua formação é cineticamente favorecida, enquanto que a fase bruquita é a de maior dificuldade de síntese (BICKLEY et al., 1991; HERRMANN, 1999). A fase anatase apresenta uma energia de *band gap* de 3,23 eV, que pode ser superada ao incidir um feixe de radiação UV-A de 384 nm. Por sua vez, a fase rutilo apresenta uma energia de *band gap* inferior, 3,02 eV, sendo necessária uma energia mais próxima da radiação visível (em torno de 410 nm) para fotoativação (HURUM et al., 2003; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

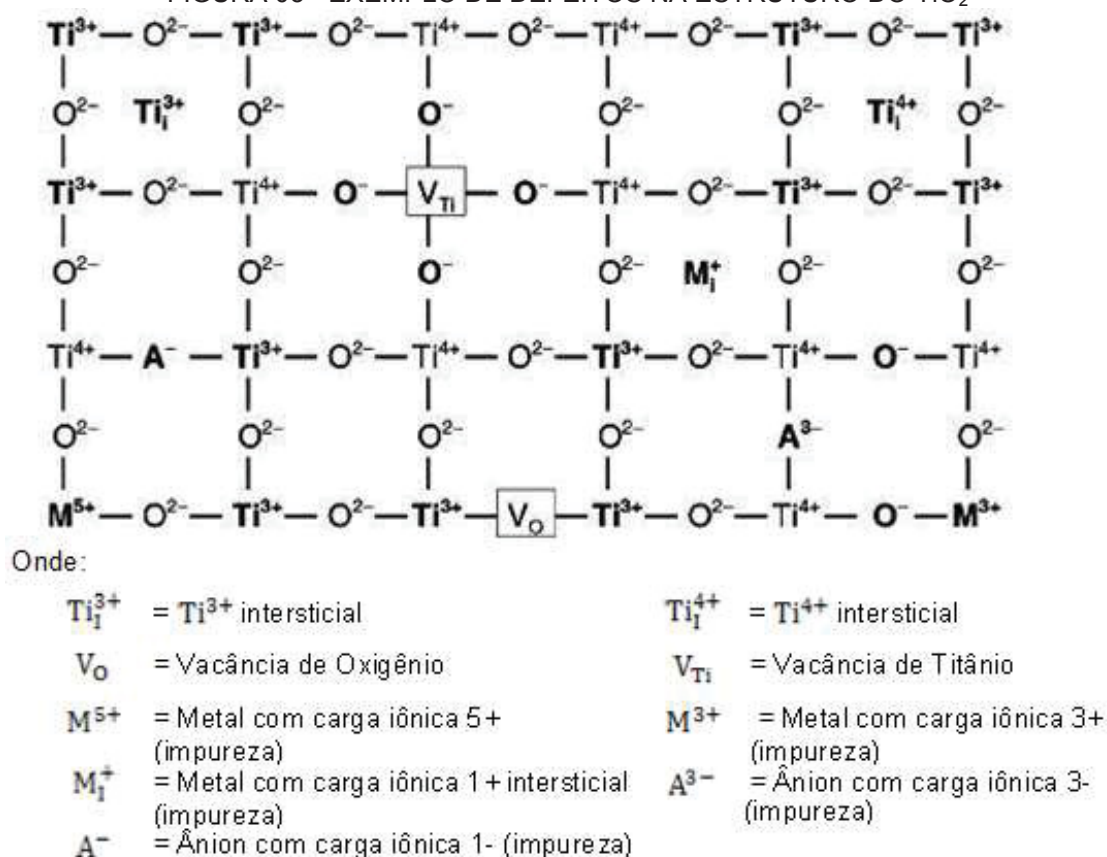
Embora a necessidade de menor energia para fotoativação possa dar a impressão de maior atividade catalítica da fase rutilo, sabe-se que a fase anatase mostra maior eficiência fotocatalítica, em função de sua estrutura favorecer o transporte de carga, o que, evitando o processo de recombinação do par  $e^-/h^+$ , favorece a preservação das lacunas e a geração de radical hidroxila (HERRMANN, 1999; LUTTRELL et al., 2015). Complementarmente, Lan et al., (2013) explica que a forma anatase apresenta um nível de Fermi 0,1 eV maior que no rutilo e, como consequência, a forma anatase apresenta uma menor afinidade por adsorver oxigênio e maior afinidade por grupos hidroxilas, o que contribui para a sua maior fotoatividade, pois há uma maior geração de radicais hidroxila em sua superfície.

FIGURA 02 - CÉLULAS UNITÁRIAS DAS FASES CRISTALINAS RUTILO E ANATASE



Na Figura 02 observa-se a célula unitária da anatase e do rutilo. Nota-se que ambas são formadas por um átomo central de  $\text{Ti}^{4+}$  (representado em azul) rodeado por seis átomos de  $\text{O}^{2-}$  (em vermelho), e na rede cristalina cada átomo de oxigênio está ligado a três átomos de titânio (que fazem parte de octaedros diferentes). No caso da célula unitária de anatase tem-se quatro moléculas de  $\text{TiO}_2$ , enquanto que no rutilo tem-se apenas duas, isso resulta em distorções diferentes dos octaedros (formados pelos átomos de oxigênio) em cada uma das estruturas. Essa distorção confere a diferença entre essas duas formas (BRANDÃO, 2008; DIEBOLD, 2003).

A associação destas células unitárias forma o denominado *bulk* de  $\text{TiO}_2$ , que corresponde a um sistema passível de defeitos, ou seja, não é uma agregação estrutural perfeita. Esses defeitos podem ter diversas naturezas (Figura 03), como vacâncias de oxigênio ( $\text{V}_\text{O}$ ), presença de  $\text{Ti}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  intersticiais, além do próprio cisalhamento no plano cristalino, sendo que a presença destes defeitos interfere nas propriedades elétricas e óticas do  $\text{TiO}_2$  (DIEBOLD, 2003; ZIOLLI e JARDIM, 1998). Os defeitos podem ser provocados durante a síntese, por variações em temperatura, pressão, presença de impurezas, entre outros (ZHANG et al., 2013).

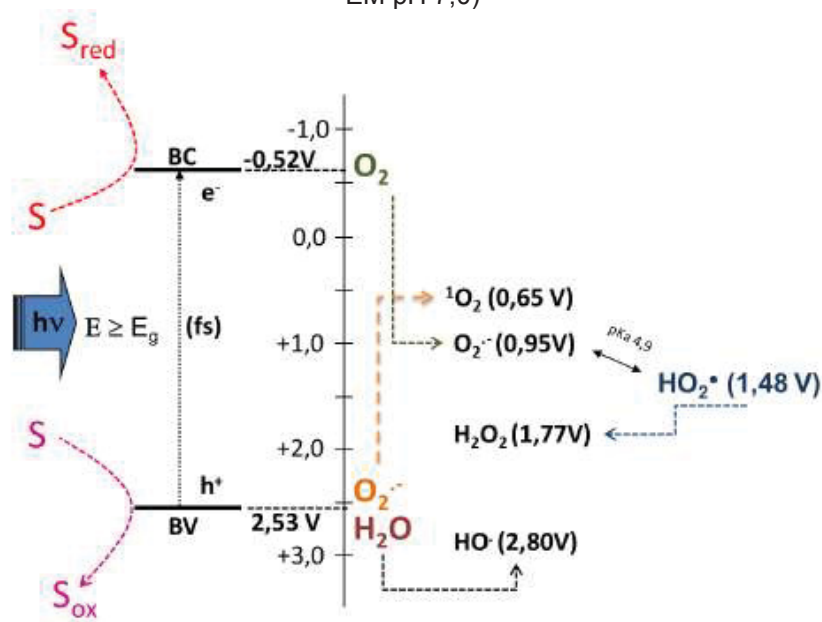
FIGURA 03 - EXEMPLO DE DEFEITOS NA ESTRUTURA DO  $\text{TiO}_2$ 

FONTE: Adaptado de Brandão, (2008)

Como mencionado anteriormente, por meio da incidência de radiação se dá a ativação do semicondutor, que acaba gerando o denominado “par  $e^-/h^+$ ” e, por consequência, diversos radicais que apresentam potencialidade para degradar substratos. Na Figura 04 está detalhado como ocorre a excitação do  $\text{TiO}_2$  (em termos energéticos), bem como a geração das principais espécies ativas neste sistema.

É importante ressaltar que a entidade “par  $e^-/h^+$ ” é fictícia, serve apenas para facilitar a compreensão das reações. Desta forma, deve-se ter ciência que na superfície do  $\text{TiO}_2$  há ligações entre o titânio e o oxigênio, da própria estrutura cristalina, que podem ser representadas por  $\text{Ti}^{4+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$ , e também ligações entre titânio e moléculas adsorvidas, que podem ser o substrato ou o solvente (normalmente água), representadas por  $\text{Ti}^{4+}-\text{OH}$  (SCHNEIDER et al., 2014; SCHNEIDER, 2017; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

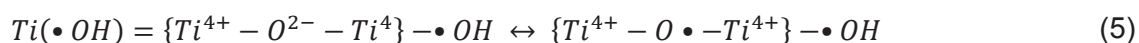
FIGURA 04 - DIAGRAMA PARA A EXCITAÇÃO DO  $\text{TiO}_2$  E FORMAÇÃO DE RADICAIS (REAÇÃO EM pH 7,0)



FONTE: Schneider, 2017

No caso do  $\text{TiO}_2$ , o elétron foto gerado é um átomo de titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) que ao capturar um elétron forma a espécie  $\text{Ti}^{3+}$  (ficando com um “excesso” de carga negativa) que pode estar tanto no bulk como na superfície ( $\text{Ti}^{3+}\text{—OH}$ ). Da mesma forma, a lacuna foto gerada representa a “deficiência de uma carga negativa”, sendo representada por  $\text{Ti}^{4+}\text{OH}^-$  no bulk ou  $\text{Ti}^{4+}\text{—O}^\bullet$  na superfície. Por estarem desestabilizadas eletronicamente, essas espécies apresentam maior facilidades em reagir com os substratos e demais moléculas próximas a estes sítios ativados, ou ainda difundir para o bulk da solução, na busca de reestabelecer o equilíbrio (BRANDÃO, 2008; GAYA e ABDULLAH, 2008; SCHNEIDER, 2017; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Os defeitos, mencionados anteriormente apresentam papel fundamental na adsorção de moléculas de  $\text{O}_2$  na estrutura, o que influencia diretamente a geração de radicais. Em relação à geração dos radicais, especula-se que a principal entidade geradora do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) é a lacuna, o que é representado na reação (5) por Ziolli e Jardim (1998). E as reações 6 e 7 apresentam possíveis mecanismos de geração de íon radical superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) e do oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), respectivamente. Adicionalmente Gaya e Abdullah (2008) citam que a velocidade de ativação do semicondutor está na ordem de femtosegundo, enquanto que a geração de radicais é um pouco mais lenta, na ordem de nanosegundo e até mesmo milissegundo.





É comumente difundido e aceito que o processo de fotocatalise é regido por quatro etapas, que seguem a seguinte ordem (AUGUGLIARO et al., 2012; GAYA e ABDULLAH, 2008; MILLS e LE HUNTE, 1997; ZIOLLI e JARDIM, 1998) :

- i. Adsorção;
- ii. Excitação do semicondutor;
- iii. Manutenção das cargas;
- iv. Recombinação das cargas.

Entretanto há relatos de substratos que não são sorvidos pelo semicondutor e mesmo assim sofreram degradação (MÉNDEZ-ARRIAGA et al., 2008; SOUSA et al., 2013; XEKOUKOULOTAKIS et al., 2011). É importante ressaltar que a sorção de substratos na superfície do  $TiO_2$  é fortemente influenciada pelo pH, uma vez que o  $TiO_2$  P25 apresenta um ponto de carga zero entre pH 5,6 e 6,4 devido à sua natureza anfótera. Assim, a superfície do semicondutor tende a estar positivamente carregada em valores de pH inferiores a 5,6, neutra no intervalo de pH 5,6-6,4 e negativamente carregada em valores de pH superiores a 6,4 (ABELLÁN et al., 2007a).

Dentre os dióxidos de titânio comercializados, o Degussa P25 é o mais utilizado, pois apresenta uma elevada atividade fotoquímica. Especula-se que a sua síntese seja responsável pelo efeito de sinergismo entre as fases rutilo e anatase (BICKLEY et al., 1991). Essa síntese resulta em um dióxido de titânio com composição que varia de 70% - 80 % de fase anatase e 30% - 20% de fase rutilo, além de apresentar uma grande área superficial (aproximadamente  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Dessa forma, o Degussa P25 é considerado um material de referência aos demais fotocatalisadores (MARTIN et al., 1994; OHNO et al., 2001; OHTANI et al., 2010; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Há algum tempo, pesquisadores vêm propondo explicações para o excelente desempenho observado no P25 da Degussa (BICKLEY et al., 1991; DATYE et al., 1995; OHNO et al., 2001; ZHANG et al., 1998). Contudo, a explicação mais aceita no momento está descrita tanto no trabalho de Sun e Smirniots (2003) quanto no trabalho de Hurum e colaboradores (2003), que mostram que este sinergismo entre as fases anatase e rutilo é uma função dos seus respectivos níveis de Fermi<sup>1</sup> (Figura 05), o que favorece o escoamento de elétrons na direção de uma das fases e a concentração das lacunas na superfície da outra. Em função deste efeito o

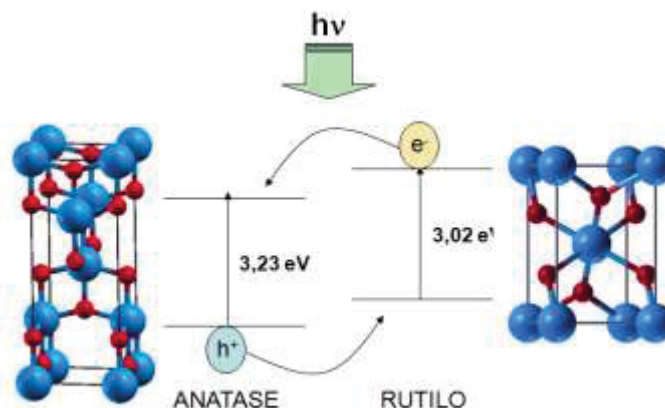
---

<sup>1</sup> A ocupação dos orbitais em bandas é ditada pela distribuição de Fermi-Dirac (probabilidade de um estado com energia "E" estar ocupado após o equilíbrio termodinâmico), e o nível de Fermi nada mais é do que quando a probabilidade de ocupação é 50%. Isso ocorre quando a energia do sistema se equivale ao potencial químico total dos elétrons. O nível de Fermi não corresponde necessariamente a um nível real, podendo se localizar no meio da banda proibida (falha) onde não há orbitais (BACCARO e GUTZ, 2018)



processo de recombinação é minimizado, o que favorece a geração de radical hidroxila a partir da reação das lacunas com moléculas de água (ou íon hidroxila).

FIGURA 05 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESCOAMENTO DE ELÉTRONS E LACUNAS NA ASSOCIAÇÃO ANATASE/RUTILO



Nakata e Fujishima (2012) destacam que vários fatores influenciam na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , incluindo o tamanho da partícula, a área superficial específica, as fases cristalinas e o tamanho e volume dos poros, características estas que podem ser controladas durante o processo de formação do  $\text{TiO}_2$ . Adicionalmente, novas formas físicas vêm sendo desenvolvidas, como fibras, tubos e nanofolhas, sempre na procura de melhorar as propriedades deste semiconductor fotocatalisador.

Em função das características e da potencialidade, o  $\text{TiO}_2$  vem sendo aplicado em diversos ramos (ex. produção de  $\text{H}_2$  a partir de água, autolimpeza fotocatalítica e fotoinibição de bactérias) e vem ganhando bastante destaque na degradação fotocatalítica de poluentes de diversas naturezas. Dentro deste contexto destaca a eficiente degradação de agrotóxicos, fenóis e clorofenóis, efluentes de indústria papelreira e têxtil, e, mais recentemente, a degradação de compostos recalcitrantes, como os fármacos, com grande destaque aos antibióticos (CALZA et al., 2006; DŁUGOSZ et al., 2015; ELMOLLA e CHAUDHURI, 2010; FRANÇA, 2011; FUJISHIMA et al., 2007; GIMENO et al., 2016; GMUREK et al., 2017; IBHADON e FITZPATRICK, 2013; LAN et al., 2013; MELO et al., 2009; MÉNDEZ-ARRIAGA et al., 2008; MOLINARI et al., 2006; NIU et al., 2013; PERALTA-ZAMORA et al., 1998; SAQUIB e MUNEER, 2003; TROVÓ et al., 2009). Outra grande versatilidade é que o  $\text{TiO}_2$ , pode ser usado diretamente em suspensão ou imobilizado em várias matrizes, como filmes finos, suportados em quitosana, vidro e diversos polímeros (HE et al., 2010; LAN et al., 2013; NAWI et al., 2011; ZAINAL et al., 2009; ZHAO et al., 2011).

A eficácia da fotocatálise heterogênea já foi comprovada por muitos dos trabalhos citados anteriormente, inclusive muitos propõem mecanismos de degradação e

possíveis produtos de transformação, contudo a grande maioria destes resultados é em escala de bancada. Há certa dificuldade em ampliar a escala, visto que grande parte dos fotocatalisadores, particularmente os obtidos em escala nanométrica, apresentam um *band gap* na região ultravioleta, o que praticamente obriga a utilização de fontes artificiais de radiação, representando grande parte do custo do processo.

A fim de reduzir estes custos operacionais, muitos estudos têm sido realizados para viabilizar a fotocatalise com o uso de radiação solar. Entretanto, a fotocatalise tradicional apresenta alguns fatores limitantes para a ampliação de escala, dentre eles destacam-se as baixas eficiências na conversão de radiação solar natural e as altas taxas de recombinação  $e^-/h^+$ , o que implica na necessidade de sistemas que permitam a máxima coleta de fótons de alta energia, normalmente da região UV-A (320-400 nm). Assim, surgem desafios por novas tecnologias na área de fotorreatores (para maximizar a absorção da radiação solar) e concomitantemente na área de materiais (para a obtenção de semicondutores que absorvam na região visível do espectro) (CHATTERJEE e MAHATA, 2002; MALATO et al., 2002; NAKATA e FUJISHIMA, 2012; PEI e LUAN, 2012; PELAEZ et al., 2012; ZHANG et al., 2018).

### 2.2.2 Sistemas assistidos por radiação solar

É importante salientar que apenas uma pequena parcela da energia solar, aproximadamente 3% de todo o espectro, é capaz de superar o *band gap* do  $\text{TiO}_2$  P25 para iniciar o processo de fotocatalise. Adicionalmente, variáveis como condições climáticas, tempo de exposição, radiação incidente no interior do reator e fluxo fotônico absorvido devem ser levadas em consideração a fim de maximizar o processo (LAN et al., 2013; LARSON et al., 1991; MALATO et al., 2009; ZHANG et al., 2018). Além do que a presença de um grande número de compostos (principalmente em matrizes ambientais) torna o processo de degradação mais desafiador e complicado, tendo em vista que pode haver alterações nas cinéticas de degradação, além de ocasionais perdas da foto-eficiência e surgimento de mecanismos imprevisíveis (MALATO et al., 2009).

Muitos esforços são dedicados à adaptação/criação de novos reatores, contudo estratégias têm sido propostas para a modificação dos fotocatalisadores tradicionais, objetivando a sua ativação por radiação de menor energia. Neste sentido destacam-se os sistemas sensibilizados, que são inspirados nos sistemas desenvolvidos para células solares sensibilizadas por corantes, onde há ativação dos fotocatalisadores com o uso de radiação solar. (BASHEER et al., 2014; CHATTERJEE et al., 2006; KIM et al., 2012; PARK et al., 2013; PEI e LUAN, 2012; PELAEZ et al., 2012; TENNAKONE et al., 1996; VINU et al., 2010; ZANGENEH et al., 2015).



### 2.2.2.1 Sistemas sensibilizados

Nos sistemas fotocatalíticos sensibilizados, uma espécie química (fotossensibilizador) absorve energia incidente, a transforma em energia química e a transfere para uma espécie fotoquimicamente inativa nas condições em que a reação acontece (DUNCAN e PREZHDO, 2007; LARSON et al., 1991). Do ponto de vista da fotocatalise, o fotossensibilizador pode estar adsorvido na superfície do semicondutor ou no seu interior, entretanto, após a excitação por absorção de radiação, deve ser capaz de transferir elétrons para a banda de condução (do semicondutor) e desencadear uma série de reações que pode levar à formação de radical hidroxila. Reações deste tipo facilitam a degradação fotocatalítica de corantes utilizando radiação solar, uma vez que o próprio substrato sensibiliza o processo fotoquímico (MAO et al., 2014; PARK et al., 2013; PEI e LUAN, 2012; PELAEZ et al., 2012; VINU et al., 2010).

Dentre os agentes sensibilizantes é possível destacar pigmentos naturais, como carotenoides (KONOVALOVA et al., 2004), taninos (ESPINOSA et al., 2005; TENNAKONE et al., 1996), clorofila e antocianinas (JIN et al., 2010; KATHIRAVAN et al., 2009), compostos sintéticos, como corantes (MAO et al., 2014; VINU et al., 2010), porfirinas (KAMAT et al., 1986; KATHIRAVAN e RENGANATHAN, 2009; MAO et al., 2014; PARK et al., 2013; WANG, H. et al., 2014), complexos de rutênio (XIE et al., 2015), e sistemas que envolvem a dopagem do semicondutor com metais (LEE e CHEN, 2014; SCLAFANI e HERRMANN, 1998).

Especula-se que em semicondutores modificados com metais nobres, o aumento na eficiência do processo de fotocatalise pode ser explicado pela ação capturadora de elétrons dos dopantes, o que retarda a recombinação  $e^-/h^+$ . Adicionalmente, a presença do metal propicia o aparecimento de uma banda de absorção no visível, fenômeno promovido pelas nanopartículas dos metais (DEVI e KAVITHA, 2016; PARK et al., 2013; PELAEZ et al., 2012). Zangeneh e colaboradores (2015) destacam que a dopagem do  $TiO_2$  com metais é um dos ramos mais promissores para aumentar a eficiência da fotocatalise heterogênea.

Nos processos sensibilizados por corantes, pigmentos, complexos de rutênio e porfirinas, admite-se um mecanismo de ativação que envolve a absorção de luz pelo agente sensibilizante, a transição de um elétron localizado no orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular vazio de menor energia (LUMO), com a consequente formação de um estado excitado com capacidade para transferir um elétron para a banda de condução do semicondutor, ao mesmo tempo em que o corante

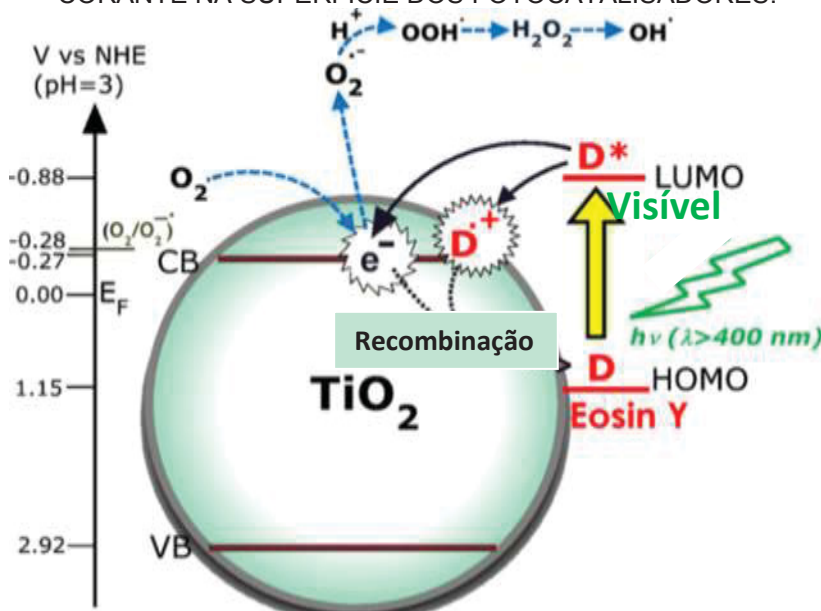
é convertido no seu radical catiônico (KATHIRAVAN et al., 2009; PELAEZ et al., 2012; WANG, Y. et al., 2014).

A formação de ânion radical superóxido em processos assistidos por radiação solar tem sido detectada nos casos que pigmentos naturais sensibilizaram os processos (JIN et al., 2010; KONOVALOVA et al., 2004; LUDIN et al., 2014). Outros estudos de sensibilização têm sido realizados com o uso de polímeros naturais, como taninos (ESPINOSA et al., 2005), e de estruturas naturais menos organizadas, como ácidos húmicos (CHO e CHOI, 2002), com resultados que confirmam importante ação sensibilizante frente à fotocatalise aplicada na presença de  $\text{TiO}_2$ .

### 2.2.2.2 Utilização de corantes e pigmentos como sensibilizadores

O semiconductor sensibilizado por corante é ativado a partir da absorção da luz ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) pela molécula de sensibilizante, o que provoca a promoção de elétrons para o orbital molecular vazio de menor energia (LUMO), com geração de um estado excitado com capacidade para transferir um elétron para a banda de condução do semiconductor, em razão do orbital LUMO do corante ser mais negativo que a BC do  $\text{TiO}_2$  (PELAEZ et al., 2012; WANG, H. et al., 2014). Uma ilustração do processo de sensibilização é apresentada na Figura 06.

FIGURA 06 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS PRINCÍPIOS DA SENSIBILIZAÇÃO POR CORANTE NA SUPERFÍCIE DOS FOTOCATALISADORES.



FONTE: Adaptado de Vinu et al., (2010)

É importante enfatizar que neste processo de sensibilização não há a geração da lacuna, que, conforme descrito anteriormente, é a espécie com maior capacidade para

formar radical hidroxila. Neste caso, além do radical catiônico formado pela molécula do corante ( $D^{\bullet+}$ ), as principais espécies oxidativas são provenientes da abstração do elétron na BC por moléculas de oxigênio, o que pode levar à geração de espécies como o íon radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), radical hidroperoxíla ( $HO_2^{\bullet}$ ) e, em etapas posteriores, radical hidroxila, em menor quantidade se comparada à geração pela lacuna (PELAEZ et al., 2012; VINU et al., 2010). Wu et al. (1999) utilizaram cianina como sensibilizante para o processo de fotocatalise heterogênea, observando inicialmente a formação de  $O_2^{\bullet-}$  e a sua posterior conversão em radical hidroxila ( $HO^{\bullet}$ ).

Vinu et al. (2010) avaliaram a degradação de compostos fenólicos por processos de fotocatalise mediado por  $TiO_2$  e assistidos por radiação solar, utilizando fluoresceína e eosina Y, dois corantes sintéticos, como sensibilizadores. Ambos agentes sensibilizadores viabilizaram a degradação de fenol, permitindo, inclusive, a sua completa mineralização. Os autores identificaram intermediários e propuseram o mecanismo de degradação dos compostos fenólicos, cabe ressaltar que além da degradação dos substratos alvo, os corantes também foram degradados.

Ludin e colaboradores (2014) explicam que um sensibilizador eficiente precisa atender alguns pré-requisitos: a molécula deve ser fortemente adsorvida na superfície do semicondutor, apresentar uma forte absorção da luz, capacidade de injetar elétrons do LUMO para a banda de condução do semicondutor, e, a fim de garantir a transferência dos elétrons, a molécula deve conter grupamentos  $=O$  ou  $-H$  que são ancorados ao  $TiO_2$ . Zangeneh e colaboradores (2015) descrevem que a adsorção física do corante no  $TiO_2$  não é garantia da eficiência do processo sensibilizado, uma vez que os corantes são facilmente dessorvidos em água. Neste caso, a adsorção química entre semicondutor e corante se mostra mais interessante, a qual pode ser realizada com relativa simplicidade (CHATTERJEE e MAHATA, 2001; KOHTANI et al., 2014; SYAFINAR et al., 2015).

Tendo em vista que o valor de ponto de carga zero do  $TiO_2$  P25 esta entre pH 5,6 e 6,4, pode-se dizer resumidamente que sua superfície tende a estar positivamente carregada em pH inferiores a 5,6, neutra no intervalo de pH 5,6-6,4 e negativamente carregada em pH superiores a 6,4 (ABELLÁN et al., 2007). Trata-se, portanto, de uma característica que comanda o processo de imobilização de corantes e pigmentos e que pode dificultar a adsorção de corantes de natureza catiônica, como azul de metileno e rodamina B (VINU et al., 2010).

Por outro lado, os corantes sintéticos são facilmente imobilizados em diversas matrizes, o que pode viabilizar um contato íntimo entre corante e semicondutor, sem a necessidade de uma interação direta entre eles. A quitosana, por exemplo, apresenta uma grande capacidade de adsorção de corantes, inclusive aniônicos (CESTARI et al., 2004), o que tem motivado o seu uso em processos de remediação de efluentes

contendo corantes (VAKILI et al., 2014). Em outros casos, quitosana tem sido utilizada como suporte de fotocatalisadores ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ), objetivando a degradação fotocatalítica de corantes (ZHU et al., 2012). Entretanto, nenhum trabalho propõe o uso de quitosana como meio de suporte para corantes e fotocatalisadores, objetivando o uso de processos sensibilizados.

Importante destaque deve ser dado aos pigmentos naturais, os quais, em razão da sua fácil obtenção, são maciçamente utilizados ao desenvolvimento de células solares (HAO et al., 2006; LUDIN et al., 2014; SYAFINAR et al., 2015). Isso demonstra a potencialidade dos pigmentos naturais e abre horizontes para a utilização deles em outros processos sensibilizados, como é o caso da fotocatalise heterogênea.

Shalini et al. (2015) apresentam uma tabela com inúmeros pigmentos naturais que já foram estudados e aplicados em células solares. Esses pigmentos foram extraídos de diversas matrizes, dentre elas destacam-se, flores, frutos, folhas e grãos. Os principais componentes estudados são clorofila, antocianinas, flavonoides e carotenos, sendo as antocianinas pigmentos de maiores concentrações e com altos rendimentos na extração.

#### *2.2.2.3 Modificação do $\text{TiO}_2$ com metais*

Vários metais são utilizados na modificação de semicondutores, como a platina, cobre, ouro, ferro, prata e paládio (AYATI et al., 2014; DEVI e KAVITHA, 2016; IANCU et al., 2013; LI e LI, 2001; PARK et al., 2013; SCLAFANI e HERRMANN, 1998). Dentre os metais nobres, a prata surge como uma boa alternativa, pois é o metal nobre que apresenta menor custo, além ser inerte à ação bacteriana e as rotas de obtenção de materiais modificados com este metal são relativamente simples (AYATI et al., 2014; DEVI e KAVITHA, 2016).

A modificação do  $\text{TiO}_2$  com prata pode ser feita basicamente por meio de três maneiras distintas: fotodeposição (ALBITER et al., 2015; SCLAFANI e HERRMANN, 1998), deposição por impregnação (IANCU et al., 2013; LIANG et al., 2017) e deposição química (LEE e CHEN, 2014; OROS-RUIZ et al., 2013). Ainda há o método sol-gel que consiste na síntese do semicondutor, que pode ser modificado com metais ou não (RUPA et al., 2007; KREJCÍKOVÁ et al., 2012; ABDEL MESSIH et al., 2017). No entanto, a metodologia adotada influencia na atividade fotocatalítica do material, uma vez que alteram o tamanho, forma e a dispersão das nanopartículas de prata (AgNPs) e consequentemente a interação delas com o  $\text{TiO}_2$ .

Admite-se que metodologias que inserem o metal no semicondutor ou co-precipitam o metal e o  $\text{TiO}_2$ , resultam em semicondutores modificados estruturalmente, estes casos são classificados como dopagem, uma vez que há a substituição de átomos

de titânio por outros átomos metálicos na rede cristalina. Por outro lado, há as metodologias que modificam superficialmente o  $\text{TiO}_2$ , como é o caso da fotorredução e do revestimento de partículas de  $\text{TiO}_2$  com partículas do metal. Vale ressaltar que muitos dos trabalhos da literatura, também fazem a inserção de prata em filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , e não na forma de pó (ANSARI et al., 2015a; DEVI e KAVITHA, 2016; HU et al., 2010; OKUMU et al., 2005; TUNC, 2014).

Na Tabela 01 tem-se um resumo dos trabalhos publicados nos últimos 15 anos que envolvem a fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2$  modificado com prata. Vale ressaltar que foram levados em consideração apenas os trabalhos que utilizaram o semicondutor disperso na solução. Informações relevantes como porcentagem de Ag, substrato, lâmpada e potência estão descritos na tabela, bem como se o efeito observado utilizando o  $\text{TiO}_2$  modificado é positivo ou não.

Observando os dados da Tabela 01, nota-se que a grande maioria dos trabalhos relatam efeitos positivos na degradação de compostos orgânicos usando o semicondutor modificado, e 60% dos trabalhos empregaram ou método sol-gel ou a fotorredução para modificar o  $\text{TiO}_2$ . Entretanto é importante ressaltar que a fonte de radiação e o substrato escolhido podem influenciar no sistema, principalmente quando utilizam corantes como substratos modelo, uma vez que o próprio substrato pode agir como sensibilizante e potencializar o efeito positivo observado, porém poucos trabalhos relatam estas controvérsias (ROCHKIND et al., 2015; YAN et al., 2006).

Em aproximadamente 64% dos trabalhos listados na Tabela 01, selecionaram corantes como substratos modelos para avaliar a capacidade de degradação do semicondutor modificado. Outro fator importante é que, destes 64%, aproximadamente metade corresponde aos corantes azul de metileno e alaranjado de metila, o que sugere que há uma tendência na literatura para utilizar corantes como modelos para avaliar a degradação. Ademais, outro ponto interessante é a “degradação aparente”, uma vez que a fotocatalise heterogênea é capaz de promover a descoloração da solução, contudo, descoloração não é sinônimo de degradação nem de mineralização.

Yan e colaboradores (2006) concluem que o azul de metileno não é um bom modelo para substrato, quando o principal objetivo é avaliar a capacidade de degradação de um novo semicondutor. Os autores ainda recomendam o estudo individual de demais corantes para categorizar se esta molécula é ou não adequada como substrato modelo, ademais aconselham o uso de substratos incolores na região de emissão da lâmpada, a fim de evitar resultados falsos positivos.

Como descrito anteriormente, o  $\text{TiO}_2$  é ativado em comprimentos de onda na ordem de 390 nm (UV-A), por este motivo o ideal é utilizar uma fonte de radiação com emissão acima deste comprimento de onda, para evitar que a ativação direta do

semicondutor seja camuflada com a sensibilização. Entretanto, a grande maioria dos trabalhos empregam lâmpadas UV ou a vapor de Hg, e poucos utilizam lâmpadas com emissão UV-Vis ou apenas Vis.

TABELA 01 - RESUMO DA LITERATURA SOBRE O EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE PRATA NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

(Continua)

<b>Autores</b>	<b>METODO</b>	<b>PROPORÇÃO</b>	<b>SUBSTRATO</b>	<b>RADIAÇÃO UTILIZADA</b>	<b>EFEITO</b>
ABDEL MESSIH et al., 2017	Sol-gel	5% m/m	Azul de metileno Índigo Carmim	Lâmp. a vapor de Hg de alta pressão	Positivo
ALBITER et al., 2015	Fotorredução	*	Rodamina B	Lâmp. Xe 150 W	Positivo
ALI et al., 2018	Sol-gel	0 - 8%	Azul de metileno	Lâmp. halógena 500 W	Positivo
ANANDAN et al., 2008	Fotorredução	8%	Vermelho Ácido 88	Lâmp. de Tungstênio 150W	Positivo
GRABOWSKA et al., 2016	Fotorredução	0,1–1% m/m	Tolueno (gás) Fenol (aquoso)	Lâmp. a vapor de Hg de média pressão Lâmp. Xe 1000W + filtro >420nm	Positivo
GUPTA et al., 2006	Impregnação	1%	Mistura Violeta Básico 3 e Vermelho de Metila	Lâmp. fluorescente UV de baixa pressão – 16W	Positivo
IANCU et al., 2013	Impregnação	*	Ácido salicílico	Seis lâmpadas de radiação visível – 6 W cada	Positivo
ILIEV et al., 2006	Fotodeposição	0,5 e 1% m/m	Ácido oxálico	Lâmp. UV-A 9 W	Positivo
JIANG et al., 2012	Impregnação	0,5 – 5% m/m	2,4-diclorofenol	Lâmp. Xe 150 W + filtro >420nm	Positivo
KONG et al., 2017	Hidrotermal – nanotubos TiO <sub>2</sub>	*	Azul de metileno	Lâmp. Xe	Positivo
KREJCÍKOVÁ et al., 2012	Sol-gel	0-5,2% m/m	Redução do CO <sub>2</sub> 4-clorofenol	Lâmp. UV – 8 W (254nm e 365nm) Lâmp. UV média pressão – 400 W	Positivo – 254nm Negativo – 365nm Positivo
KUMAR e MATHUR, 2004	-	0,04 – 1,5%	Anilina	Lâmp. de arco Hg-Xe	Positivo

(Continua)

LEE e CHEN, 2014	Deposição Química	0,5 – 2% m/m	Azul de metileno	Duas lâmp. UV-C 1.5W	Positivo
LEE et al., 2005	Sol-gel	1 e 2 mmol	p-nitrofenol	Lâmp. a vapor de Hg de alta pressão 500 W	Positivo
LEI et al., 2014	Sol-gel	*	Redução Cr(VI)	Lâmp. Xe 300W	Positivo
LIANG et al., 2017	Impregnação	*	Rodamina B	Lâmp. a vapor de Hg 500 W Lâmp. Xe 500 W	Negativo
LIU et al., 2011	-	*	Alaranjado de metila	Lâmp. a vapor de Hg de alta pressão 125 W	Positivo
LÓPEZ ORTIZ et al., 2015	Sol-gel Solvotermal	*	Produção de H <sub>2</sub>	Lâmp. a vapor de Hg de alta pressão 250 W	Positivo Positivo
NASIRIAN e MEHRVAR, 2016	Sol-gel Hidrotermal	0,01-0,05% m/m 0,005%	Alaranjado de metila Vermelho Congo	Cinco lâmpadas UV-A	Positivo (0,005%) Negativo (0,01- 0,05%)
OROS-RUIZ et al., 2013	Deposição química	0.5% m/m	Trimetoprima	Lâmpada UV-Vis (UV-C)	Positivo
RENGARAJ e LI, 2006	Sol-gel	0.5 – 2% m/m	2,4,6-triclorofenol	Lâmp. a vapor de Hg de média pressão 8W	Positivo
RUPA et al., 2007	Sol-gel	*	Amarelo Reativo-17	Lâmp. a vapor de Hg 125 W Lâmp. halógena 250 W (visível)	Positivo Positivo
SEERY et al., 2007	Sol-gel	1 – 5% mol	Rodamina 6G	Solar artificial (Q-Sun)	Positivo
SOBANA et al., 2006	Fotorredução	0,5 – 2,0%	Vermelho Direto 23 Azul Direto 53	Oito lâmpadas de a vapor de Hg de média pressão – 8 W cada	Positivo



**(Conclusão)**

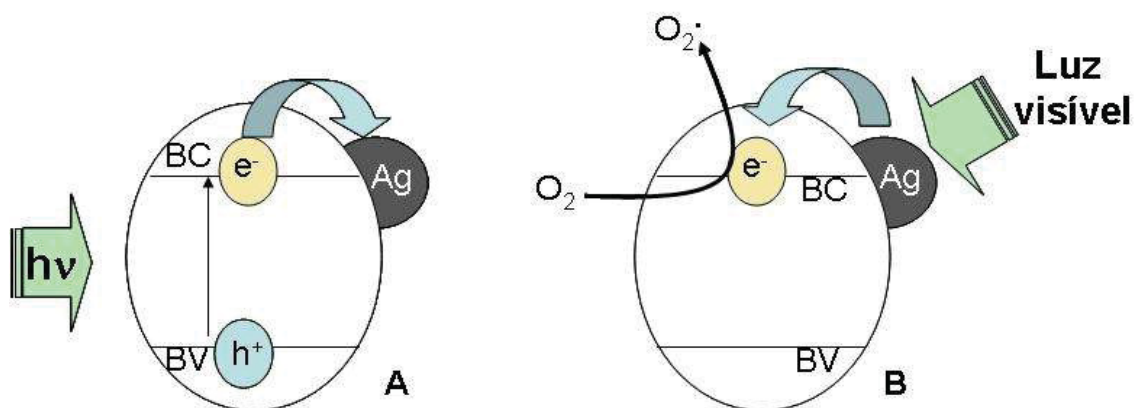
STUCCHI et al., 2018	Impregnação	1 – 20%	Acetona	Lâmpada UV 500W LED 16.8W	Positivo – UV-Vis Positivo – LED
SUNG-SUH et al., 2004	Fotorredução	1 – 10% razão atômica	Rodamina B	Lâmp. a vapor de Hg 100 W Lâmp. halógena 200 W	Positivo Positivo
TSENG et al., 2015	-	*	Azul de metileno	Lâmp. a vapor de Hg 200 W	Positivo
VAMATHEVAN et al., 2004	-	2% m/m	Sacarose Ácido salicílico Fenol	Luz negra – 15W	Positivo – Sacarose Indiferente – Ác. Salic. Indiferente - Fenol
VIET et al., 2018	Fotorredução	2%	Azul de metileno Alaranjado de metila	Radiação solar natural	Positivo
WANG et al., 2008	Solvotermal	*	Vermelha de alizarina	Lâmp. Xe 500W	Positivo
XIN et al., 2005	Sol-gel	0 – 10% mol	Rodamina B	Lâmp. a vapor de Hg de alta pressão 160 W	Positivo
XU et al., 2015	Hidrotermal	*	Azul de metileno Alaranjado de metila	Solar artificial	Positivo Positivo
YINGHUA et al., 2015	Fotorredução	*	Alaranjado de metila	Lâmp. de haletos metálicos – 250 W (com/sem filtro 420nm)	Positivo
YOU et al., 2005	Precipitação-deposição	1 – 3% m/m	Alaranjado de metila	Lâmp. a vapor de Hg de alta pressão 300 W	Positivo (Ag 1-2%) Negativo (Ag 2-3%)
ZHANG et al., 2016	Sol-gel	*	Azul de metileno	Lâmp. a vapor de Hg 500 W (com/sem filtro de NaNO <sub>3</sub> - 400nm)	Positivo

Plataforma de pesquisa: ScienceDirect;

\*Valores não reportados; -Metodologia não especificada

Como dito anteriormente, umas das teorias descreve que os metais agem como capturadores de elétrons retardando a recombinação  $e^-/h^+$  e, por conseguinte, aumentam a eficiência do processo fotocatalítico. Adicionalmente, a utilização de nanopartículas (NPs) em semicondutores vem ganhando destaque, pois se admite que as nanopartículas metálicas influenciem positivamente o processo de fotocatalise, em razão de facilitar a separação de cargas e a fotoativação do fotocatalisador por radiação visível (Figura 07).

FIGURA 07 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO EFEITO PROVOCADO PELA PRESENÇA DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE PRATA NA SUPERFÍCIE DOS FOTOCATALISADORES. (A) ESCOAMENTO DE ELÉTRONS, (B) ATIVAÇÃO PLASMÔNICA



No primeiro caso (Figura 07(A)), as NPs metálicas modificam o equilíbrio de cargas, em função da sua elevada capacidade de sequestrar elétrons da superfície do fotocatalisador. Nestas condições é favorecido o processo de separação de cargas, o que beneficia a preservação das lacunas e, conseqüentemente, a geração de radical hidroxila. Além disso, a descarga de elétrons via oxigênio molecular é facilitada, favorecendo a formação de radical superóxido. No segundo caso (Figura 07 (B)), a presença de nanopartículas metálicas permite o surgimento de uma banda de absorção na região do visível, em função do fenômeno de ressonância plasmônica superficial, LSPR (do inglês: “*localized surface plasmon resonance*”). Esse fenômeno ocorre em nanopartículas metálicas e é necessário apresentar elétrons livres na camada de condução. Esses elétrons sofrem oscilações coletivas quando submetidos a um campo elétrico oscilante (luz), o que provoca a redistribuição das cargas e o surgimento de um campo eletromagnético intenso e localizado na direção oposta ao campo incidente (CLAVERO, 2014; DEVI e KAVITHA, 2016; MELO et al., 2012; ZHAO et al., 2017).

Usualmente, estas bandas plasmônicas se manifestam em maiores comprimentos de onda do que a do fotocatalisador não modificado, podendo, inclusive, ser moduladas pelo controle da forma e do tamanho das nanopartículas metálicas. No caso das AgNPs, a ressonância plasmônica superficial aparece em comprimentos de

onda no visível ( $\geq 400$  nm), assim o fenômeno plasmônico favorece a ocorrência de processos fotocatalíticos mediados por radiação solar, dando origem aos processos de fotocatalise plasmônica (CHEN et al., 2015; DEVI e KAVITHA, 2016; FAN e LEUNG, 2016; MELO et al., 2012).

Os autores Fan e Leung (2016) descrevem que o fenômeno plasmônico contribui de diversas formas com o processo de fotocatalise, tais como: a) a geração de elétrons com energia maior do que a banda de condução do semicondutor, o que facilita a transferência direta de elétrons e o favorecimento da geração de formas ativas de oxigênio; b) a facilitação do processo de separação de cargas, em função da geração de um campo elétrico na interface metal nobre/semicondutor (junção Schottky) que força a movimentação de elétrons e lacunas em direções diferentes; e c) o surgimento de aquecimento localizado, em razão da colisão de elétrons na rede cristalina das nanopartículas metálicas, o que favorece cineticamente os processos envolvidos na fotocatalise.

É importante salientar que, em geral, o efeito benéfico da modificação com prata não é proporcional à concentração de prata, existindo uma proporção que maximiza o efeito sinérgico. Lee e Chen (2014) relatam que apesar da prata agir como capturador de elétrons, a presença de muitas AgNPs bloqueia a superfície do  $\text{TiO}_2$  da luz, e acaba por diminuir a taxa de degradação.

Embora existam controvérsias em relação à relevância destes efeitos, é universalmente aceito que a eficiência da fotocatalise plasmônica depende de dois fatores fundamentais: o tipo de contato metal/semicondutor e a forma de irradiação. Usualmente, as nanopartículas metálicas decoram a superfície do semicondutor, o que faz com que exista um contato elétrico direto entre o metal e o semicondutor, ao mesmo tempo em que o metal é parcialmente exposto à radiação e ao meio circundante. Situação diferente é representada por formas encapsuladas, em que o metal nobre mantém o contato elétrico com o semicondutor, mas não é exposto ao meio circundante (DEVI e KAVITHA, 2016; FAN e LEUNG, 2016).

### 2.2.3 Aplicação da fotocatalise na degradação de substratos de relevância ambiental

Nas últimas décadas inúmeros trabalhos têm demonstrado a elevada capacidade de degradação apresentada pelos processos de fotocatalise heterogênea, principalmente utilizando-se  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador (FUJISHIMA et al., 2007). Mais recentemente, importante destaque tem sido dado aos estudos de degradação

envolvendo poluentes de preocupação emergentes, particularmente espécies com atividade farmacêutica.

A presença de fármacos no ambiente vem ganhando notoriedade nos últimos anos, principalmente em razão da bem caracterizada veiculação pelo esgoto e da usual baixa eficiência de remoção apresentada pelos sistemas convencionais de tratamento de esgoto e água, fatores que tornam frequentes a detecção destes compostos em águas superficiais, subterrâneas e de consumo humano. A grande problemática envolvendo estes compostos é que os mesmos estão presentes em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ), são resistentes aos tratamentos convencionais de esgoto e água e são introduzidos diariamente no meio ambiente (até 70% do composto ingerido pode ser excretado de forma inalterada pelo corpo), além de não serem compostos legislados pelos órgãos competentes. Embora pouco se saiba a respeito da toxicodinâmica destes compostos no ambiente, estudos sugerem importante alteração da biota aquática e riscos para o ser humano, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas (FENT et al., 2006; FRANCISCO DE AQUINO et al., 2013; HALLING-SORENSEN et al., 1998; HEBERER, T., 2002; HEBERER e THOMAS, 2002; JONES et al., 2005; KÜMMERER e HENNINGER, 2003; STACKELBERG et al., 2004).

Em função destes argumentos, muitos esforços têm sido dedicados para avaliação da potencialidade dos POAs na degradação de ansiolíticos, analgésicos, anti-inflamatórios, hormônios, antidepressivos e medicamentos utilizados no tratamento de câncer de mama e doenças coronárias, dentre outros (HERNANDO et al., 2006; SOUSA et al., 2013; STACKELBERG et al., 2004; YURDAKAL et al., 2007). Em particular, grande destaque tem sido dado aos estudos de degradação de antibióticos, em razão da presença destes fármacos estarem associada à geração de bactérias multirresistentes (ELMOLLA e CHAUDHURI, 2010; FRANCISCO DE AQUINO et al., 2013; REYES et al., 2006).

Recentemente vários trabalhos propuseram a degradação de antibióticos utilizando a fotocatalise heterogênea. Essa classe de fármacos vem sendo muito estudada pois se especula que a presença de antibióticos em águas superficiais, subterrâneas e de consumo humano esteja associada a um aumento na resistência das bactérias frente aos antibióticos, tendo em vista que são considerados microrganismos de elevada capacidade de adaptação (ALEXY et al., 2004; AQUINO et al., 2013; ELMOLLA e CHAUDHURI, 2010; HERNANDO et al., 2006; KÜMMERER e HENNINGER, 2003; REYES et al., 2006).

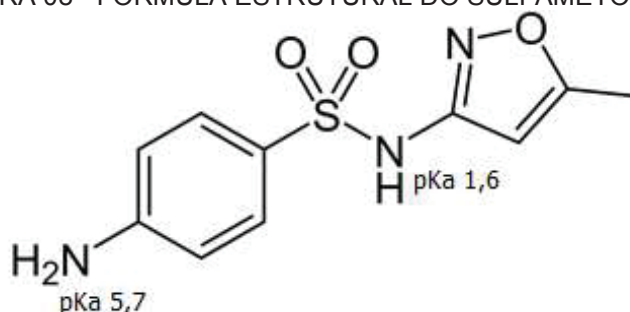
Elmolla e Chaudhuri (2010) avaliaram a degradação de três antibióticos: amoxicilina, ampicilina e cloxacilina, empregando a fotocatalise heterogênea, com fonte de radiação artificial (UV-A -365 nm) e  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador. Os resultados

mostraram que a adição de um pequeno volume de peróxido de hidrogênio na solução de trabalho potencializa o processo de degradação e com apenas 30 minutos de reação é possível observar o processo de mineralização, tendo em vista que há o decaimento da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e um aumento nas concentrações de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

### 2.2.3.1 Sulfametoxazol

As sulfonamidas são antibióticos sintéticos utilizados tanto na medicina veterinária quanto na humana. Para o homem, são amplamente empregados em tratamentos envolvendo infecção no trato urinário e no sistema respiratório. Dentre as sulfonamidas, destaca-se o sulfametoxazol (SMX), 4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil)benzenossulfonamida, (Figura 08) que, por ser um análogo estrutural do ácido para-aminobenzoico, inibe a síntese do ácido fólico através da inibição da enzima bacteriana diidropteroato sintase (ABELLÁN et al., 2007; CRUZ, 2012; HU et al., 2007; PATEL et al., 2000).

FIGURA 08 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO SULFAMETOXAZOL



Dentre as principais propriedades físico-químicas da SMX (Tabela 02) destacam-se sua elevada solubilidade em água e a presença de duas constantes de dissociação ( $K_a$ ), com valores de  $\text{pK}_a$  de  $1,6 \pm 0,2$  e  $5,7 \pm 0,2$ .

TABELA 02 – PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SMX

Fórmula Química	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$
Massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	253,28
Solubilidade em água a 37 °C ( $\text{mg L}^{-1}$ )	610
Constante de partição octanol/água ( $\log K_{ow}$ )	0,89
Constante de dissociação ácida ( $\text{pK}_a$ )	$1,6 \pm 0,2$ e $5,7 \pm 0,2$
Pressão de Vapor ( $\text{mmHg}$ a 25 °C)	$6,93 \times 10^{-8}$
Número CAS	723-46-6

Número PubChem

5329

## Configuração Espacial

- Preto: Carbono
- Azul: Nitrogênio
- Vermelho: Oxigênio
- Amarelo: Enxofre



FONTE: CHEMICALIZE, 2018; PUBCHEM, 2018)

É facilmente quantificado por cromatografia líquida em fase reversa utilizando água e acetonitrila como fase móvel e coluna de octadecilsilano (C18) como fase estacionária, sendo o detector de arranjo de diodos um dos mais empregados. Contudo, a fim de avaliar e investigar possíveis mecanismos de degradação e produtos de transformação, muitos trabalhos acoplam a cromatografia líquida à espectrometria de massas (ABELLÁN et al., 2007, 2009; BAYARRI et al., 2007; BOREEN et al., 2004; DŁUGOSZ et al., 2015; HU et al., 2007; SÁGI et al., 2014; TROVÓ et al., 2009; XEKOUKOULOTAKIS et al., 2011; ZHOU e MOORE, 1997, 1994).

Cruz (2012) salienta, baseado em antecedentes da literatura, a resistência da molécula de sulfametoxazol a tratamentos convencionais de esgoto baseados na degradação biológica. Isto ressalta a necessidade de sistemas alternativos ou complementares para degradar e inibir a ação biológica deste antibiótico nos corpos d'água.

Dessa forma, os primeiros trabalhos que propuseram utilizar fotocatalise heterogênea na degradação de SMX datam de meados dos anos 1990 (ZHOU e MOORE, 1994, 1997), com maior ênfase no início dos anos 2000. Huber *et al* (2003) propôs a associação de POAs com ozonização para degradar sulfametoxazol. Já no ano seguinte, Andreozzi et al., (2004) propôs a utilização de POAs, dentre eles a fotocatalise heterogênea utilizando o  $\text{TiO}_2$ , na tentativa de reduzir a toxicidade de uma série de fármacos, inclusive o sulfametoxazol. Mais recentemente, vários trabalhos demonstraram a elevada capacidade da fotocatalise mediada por  $\text{TiO}_2$  na degradação de sulfametoxazol, em sistemas assistidos por radiação UV de elevada potência (ABELLÁN et al., 2007; BAYARRI et al., 2007; HU et al., 2007) e, inclusive, em sistemas assistidos por radiação solar (MIRANDA-GARCÍA et al., 2011; PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2012).

Hu et al. (2007) monitorou a degradação do sulfametoxazol, e de mais oito estruturas análogas ao antibiótico, por cromatografia líquida acoplada ao detector de arranjo de diodos. A degradação foi mediada por radiação artificial UV-A, 450 W e como semicondutor foi utilizado o  $\text{TiO}_2$  P25 da Degussa. A metodologia se mostrou adequada para a degradação dos substratos, tendo em vista a redução do carbono orgânico

dissolvido e um aumento na concentração de íons inorgânicos, que são indicativos da mineralização parcial.

Abellán et al. (2007) também monitoraram a degradação do sulfametoxazol utilizando o TiO<sub>2</sub> P25 da Degussa, contudo neste caso potências mais altas foram utilizadas no processo de fotodegradação (1000 W) e a radiação incidente foi superior a 290 nm. Nestas condições os autores observaram que o substrato em questão apresenta uma alta taxa de fotólise (80%) e baixas taxas de mineralização (14%), contudo foi observado que a mudança do pH no meio reacional não influencia na taxa de degradação.

Já no trabalho de Xekoukoulotakis et al. (2011) foram utilizadas condições de irradiação mais brandas, 9 W, com emissões predominantes na região UV-A (350 – 400 nm) e neste caso foi observada a interferência de diversos fatores no processo de degradação da sulfometoxazol, tais como tempo de irradiação, tipo de fotocatalisador, presença de aceptores de elétrons em solução e o pH da solução.

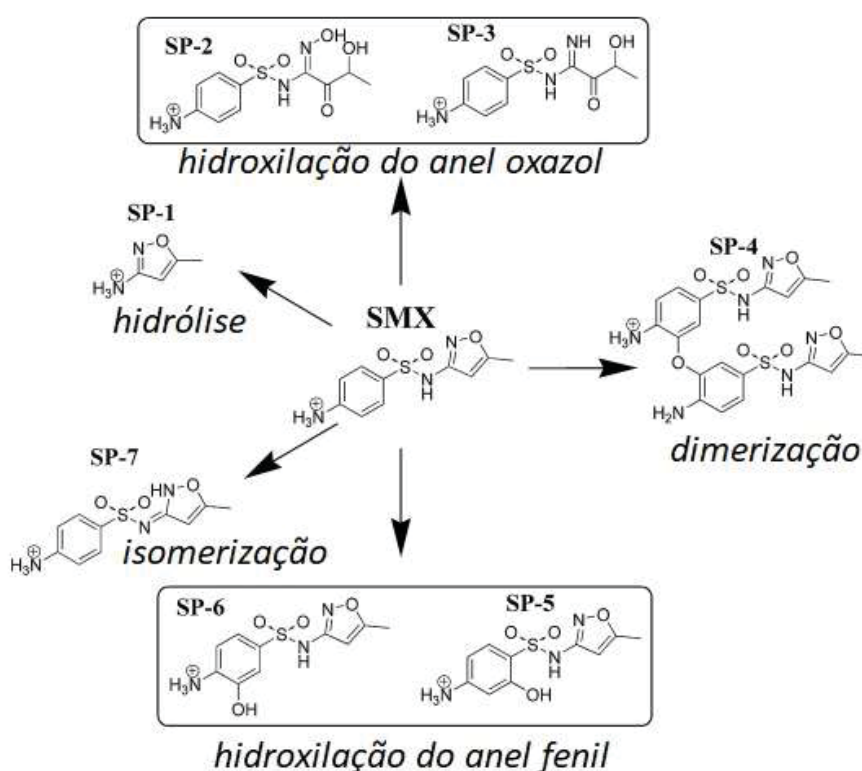
Entretanto, nota-se a preocupação em estudar o processo de degradação de fármacos utilizando-se condições mais próximas da realidade. Neste contexto Niu et al. (2013) utilizaram uma lâmpada de 500 W com faixa de radiação de 300-800 nm, para simular a radiação solar, e utilizaram águas naturais contendo sulfametoxazol. Foram realizados testes toxicológicos sendo que após 3 horas de tratamento não foram identificados intermediários tóxicos. Também foi observado que em valores de pH menores há o favorecimento da fotólise, por outro lado em valores de pH próximos a neutralidade, e em soluções contendo ácidos fúlvicos e sólidos suspensos, a fotocatalise é favorecida em relação a fotólise.

Como observado, POAs em geral apresentam elevada eficiência na degradação de SMX, entretanto deve-se levar em consideração a toxicidade da solução após estes processos, tendo em vista que a geração de compostos mais tóxicos é inevitável. Andreozzi et al. (2004) observaram que dentre os POAs estudados a fotocatalise foi a que necessitou maiores tempos de tratamento e ainda apresentou resultados insatisfatórios, que podem estar relacionados com a formação de produtos de transformação mais tóxicos. Abellán et al. (2007) observaram que após 6 horas de tratamento ainda havia estruturas aromáticas e a presença destas pode reduzir a biodegradabilidade da solução, e só após 15 horas de tratamento o resíduo apresentava biodegradabilidade. Trovó et al., (2009) investigaram a possível causa do aumento da toxicidade durante a fotocatalise, e concluíram que os produtos de transformação mais abundantes (ácido sulfanílico e 3-amino-5-metiloxazol) não são responsáveis pelo aumento da toxicidade, o que sugere que outras estruturas são formadas e podem agir isoladamente ou de maneira sinérgica para aumentar a toxicidade do meio.



Muitos trabalhos também propõem o mecanismo de degradação desta molécula citando reações de dimerização, isomerização, hidroxilação do anel fenil e do anel oxazole e também a hidrólise até a total mineralização do composto (DŁUGOSZ et al., 2015; HU et al., 2007; SÁGI et al., 2014; TROVÓ et al., 2009; ZHOU e MOORE, 1994). Na Figura 09 tem-se um dos mecanismos propostos que mostra as principais reações no processo de fotocatálise da SMX. Hu et al., (2007) observaram que as estruturas análogas do sulfametoxazol sofrem rotas de degradação bem similares, o que possibilita monitorar a degradação de sulfonamidas em geral.

FIGURA 09 – ALGUMAS REAÇÕES OBSERVADAS NO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO PROPOSTOS PELA LITERATURA



FONTE: adaptado de Długosz et al., (2015)

Em função dos antecedentes aqui comentados, o presente trabalho avaliou a eficiência dos processos de fotocatálise assistidos por diversos agentes fotossensibilizantes. Como substrato modelo foi selecionado o sulfametoxazol, um poluente emergente que se mostra resistente frente a processos convencionais de tratamento de água e esgoto e que não apresenta as limitações associadas ao uso de corantes.



### 3 OBJETIVO

Estudo da degradação fotocatalítica de um substrato orgânico modelo (sulfametoxazol) utilizando-se processos sensibilizados envolvendo o uso de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudos de degradação do substrato por processos de fotocatalise envolvendo o uso de  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa P25) e radiação UV-C, UV-A e solar.

Estudos de degradação do substrato por processos de fotocatalise envolvendo o uso de  $\text{TiO}_2$  P25, radiação solar artificial e agentes sensibilizadores em solução (corantes artificiais e pigmentos naturais).

Estudo da imobilização de corantes e pigmentos em  $\text{TiO}_2$  P25 e estudos de degradação do substrato por processos de fotocatalise envolvendo o uso de radiação solar artificial.

Síntese e caracterização de fotocatalisadores contendo  $\text{TiO}_2$  P25 e metais nobres (ex. prata).

Estudos de degradação do substrato por processos de fotocatalise envolvendo o uso de  $\text{TiO}_2$  P25 dopado com metais nobres e radiação solar artificial.

Seleção dos sistemas de melhor desempenho e estudo de degradação do substrato em processos assistidos por radiação solar.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

O padrão de sulfametoxazol (SMX) foi adquirido da Sigma-Aldrich. A solução estoque ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi preparada em acetonitrila (J. T. Baker) e mantida sob refrigeração a  $-16^\circ\text{C}$ . Soluções de trabalho ( $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas no momento de sua utilização, em água ultra-pura ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ).

Nos processos de fotocatalise heterogênea foi utilizado  $\text{TiO}_2$  P25 da Degussa, com aproximadamente  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  de área superficial e distribuição de fases anatase:rutilo da faixa de 80-90:20-10 (m/m).

Os corantes foram de grau analítico de pureza, Azul Reativo 222, Azul Reativo 4, Laranja Reativo 16, Vermelho Reativo 195, Preto Reativo 5, Azul de Metileno, Rodamina B e Verde Luz, obtidos de diferentes fornecedores, sendo preparados em solução aquosa (água ultra-pura).

Para as determinações cromatográficas foram utilizados acetonitrila de grau cromatográfico (J. T. Baker) e água ultra-pura.

Os demais reagentes, ácidos, bases e sais utilizados, foram de grau analítico de pureza e todos preparados em água ultra-pura.

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se vidraria analítica e balança analítica digital Ohaus modelo AV264P com precisão de  $\pm 0,0001 \text{ g}$  e Mettler Toledo, modelo XS25DU com precisão de  $\pm 0,01 \text{ mg}$ .

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS

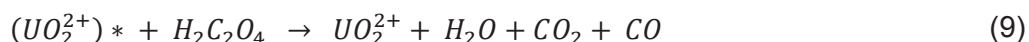
Para caracterizar as lâmpadas utilizadas realizaram-se medidas de densidade de potência e ensaios de intensidade fotônica absorvida.

A densidade de potência foi medida com radiômetros Instrutherm<sup>®</sup>, na região UV-C (modelo MRUR-203, medição em  $254 \text{ nm}$ ) e UV-A (modelo MRUR-202, medição em  $320\text{-}390 \text{ nm}$ ), com desvio de  $\pm 2\%$ . A sonda do equipamento foi posicionada sob a fonte de radiação, medindo-se a intensidade da radiação ( $\text{W m}^{-2}$ ) em função da distância entre estes elementos.

O rendimento fotônico, que representa a quantidade de fótons absorvidos pelo sistema fotocatalítico foi avaliado pelo método actinométrico fundamentado no par ácido oxálico/uranila, que permite conhecer a intensidade fotônica absorvida na região compreendida entre  $290\text{-}465 \text{ nm}$  (CURCÓ et al., 1996). A determinação foi realizada para todas as fontes de radiação utilizadas no estudo, especificamente nas condições em que

cada uma foi utilizada. Essa caracterização é extremamente importante, uma vez que a eficiência do processo depende da quantidade de fótons absorvidos pelo sistema e não da quantidade de fótons emitida pela fonte de radiação.

A actinometria do par ácido oxálico/uranila é bastante consolidada na literatura<sup>2,3</sup> (RABEK, 1982 apud CURCÓ et al., 1996; CASSANO, 1968 apud CURCÓ et al., 1996), principalmente em razão da degradação de oxalato ser dependente, apenas, da quantidade de fótons incidentes e absorvidos pelo sistema, não sofrendo, portanto, interferência da concentração dos reagentes, o que confere a esse sistema o perfil de cinética de ordem zero. As reações estão descritas nas equações (8) e (9), onde mostra a formação do íon excitado de uranila (Equação 8), pela absorção de um fóton e consequente degradação do ácido oxálico (Equação 9).



O procedimento consistiu em submeter à irradiação uma solução aquosa contendo ácido oxálico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e acetato de uranila di-hidratado 0,02 mol L<sup>-1</sup>, e em intervalos regulares determinava-se o teor de íons oxalato residual por meio da titulação permanganométrica<sup>4</sup> (KMnO<sub>4</sub> 0,02 mol L<sup>-1</sup>). A partir destes dados é possível avaliar a constante da cinética (K<sub>act</sub>) de degradação do ácido oxálico (equação 10) e, admitindo-se que o sistema de degradação oxalato/uranila apresenta, em média, um rendimento quântico (Φ) de 0,5, é possível estima o número de fótons absorvidos pelo sistema (I<sub>n</sub>) (equação 11).

$$K_{act} = \frac{-d[H_2C_2O_4]}{dt} \quad (10)$$

$$\Phi = \frac{K_{act}}{I_n} \quad (11)$$

É importante salientar que o ensaio de actinometria deve ser exatamente igual ao arranjo experimental dos ensaios de fotocatalise heterogênea, pois, neste caso qualquer variação, seja área superficial do reator, posicionamento ou distância da lâmpada, pode acarretar em resultados questionáveis.

<sup>2</sup> RABEK, J. F.; **Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics**. Vol 2, Cap. 27. Wiley, New York, 1982.

<sup>3</sup> CASSANO, A. E. **Uso de Actinómetros em reactores tubulares contínuos**. Revista de La Facultad de Ingeniería Química, Santa Fé (Argentina), 37, 1968, p. 469.

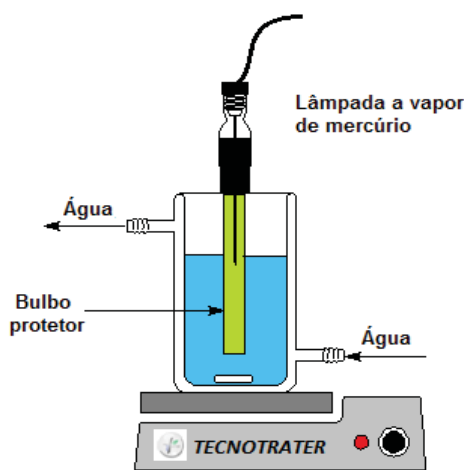
<sup>4</sup> Solução de permanganato de potássio previamente padronizada com oxalato de sódio. Titulação à quente (80 °C) e em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:8 v/v).

### 4.3 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL

Neste trabalho foram utilizadas três fontes artificiais de radiação, o que acarretou na utilização de reatores com diferentes volumes úteis, bem como na adaptação da configuração dos sistemas reator-lâmpada.

Inicialmente os estudos de degradação fotocatalítica foram realizados em um reator de vidro de 200 mL de volume útil, equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração por circulação de água. A radiação foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (Nards), sem o bulbo protetor original, inserida na solução com auxílio de um bulbo de vidro (UV-A correspondendo à 320-390 nm) ou quartzo (UV-C correspondendo à 254 nm), conforme na Figura 10.

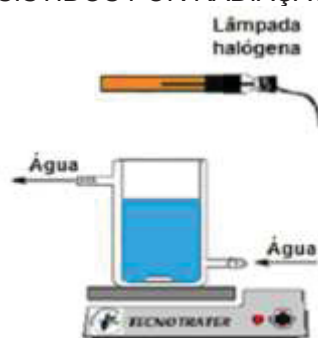
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA



Desta forma, soluções aquosas de sulfametoxazol ( $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram submetidas ao tratamento fotocatalítico em pH 4, utilizando-se  $250 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, condições que foram definidas em função de antecedentes do grupo de pesquisa (CRUZ, 2012; NOSSOL, 2015). Alíquotas foram coletadas a cada 5 min até completar uma hora de tratamento, filtradas em membrana de acetato de celulose ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ) e submetidas à análise. Estudos de degradação fotocatalítica e de remoção por adsorção foram realizados nas mesmas condições anteriormente descritas, porém na ausência de fotocatalisador e na ausência de radiação, respectivamente.

Outra fonte artificial de radiação utilizada foi a lâmpada halógena que reproduz a radiação solar (Xelux, 250 W), utilizando-se um reator fotoquímico semelhante ao descrito anteriormente, mas de menor porte (volume útil: 30 mL). Neste caso, a lâmpada foi posicionada acima do reator, Figura 11.

FIGURA 11 - REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA UTILIZADO EM ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR ARTIFICIAL



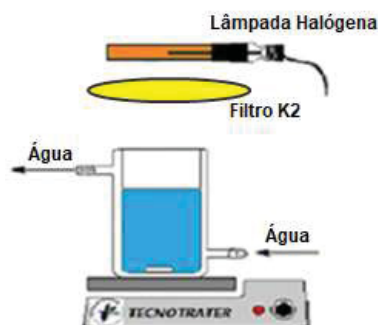
Por se tratar de um sistema novo, a degradação fotocatalítica do sulfametoxazol foi inicialmente estudada por meio do planejamento fatorial  $2^3$  (Tabela 03), que permitiu explorar o efeito das variáveis pH, densidade de potência da lâmpada e concentração do fotocatalisador. Alíquotas foram coletadas em 0, 15, 30, 60 e 120 minutos, filtradas em membrana de acetato de celulose ( $0,45\ \mu\text{m}$ ) e submetidas à análise.

TABELA 03 - FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO  $2^3$  UTILIZADO PARA AVALIAR A DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL COM RADIAÇÃO SOLAR ARTIFICIAL.

	-	0	+
<b>pH</b>	4,0	6,0	8,0
<b>Densidade de Potência</b>	$2,0\ \text{W m}^{-2}$	$3,0\ \text{W m}^{-2}$	$6,0\ \text{W m}^{-2}$
<b>Concentração de <math>\text{TiO}_2</math></b>	$100\ \text{mg L}^{-1}$	$200\ \text{mg L}^{-1}$	$300\ \text{mg L}^{-1}$

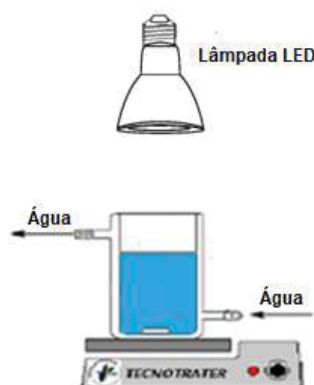
Vale ressaltar que a densidade de potência é  $2,0\ \text{W m}^{-2}$  corresponde a 10,0 cm de distância entre o topo da solução e a lâmpada, da mesma forma,  $3,0\ \text{W m}^{-2}$  corresponde a 7,5 cm e  $6,0\ \text{W m}^{-2}$  a 5,0 cm. A esse sistema também foi acoplado um filtro de radiação, a fim de fornecer apenas a radiação visível à solução (Figura 12). O filtro adquirido é da marca Hoya e é denominado “filtro de corte” por apresentar um corte de quase  $90^\circ$  no espectro, reduzindo a transmitância a 0% em comprimentos de onda menores que 450 nm.

FIGURA 12 - REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA UTILIZADO EM ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO VISÍVEL COM LÂMPADA HALÓGENA E FILTRO DE RADIAÇÃO K2



Também se fez uso de uma lâmpada de LED 6 W em formato dicroica (ângulo de fecho de 36°) com emissão apenas no visível (Figura 13), e as condições foram as mesmas estabelecidas pelo planejamento precedente.

FIGURA 13 - REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA UTILIZADO EM ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO VISÍVEL COM LÂMPADA DE LED



#### 4.4 UTILIZAÇÃO DE CORANTES COMO SENSIBILIZANTES

Uma vez que o monitoramento do sulfametoxazol é feito por cromatografia em fase líquida, a presença de corantes em solução pode vir a interferir nas análises e, dependendo da concentração, a comprometer o sistema de detecção e de separação do equipamento. Por este motivo, os estudos de sensibilização com corantes foram realizados na presença de baixas concentrações ( $5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ) de Rodamina B, Azul reativo 222, Verde Luz e Azul de Metileno. Posteriormente a concentração foi aumentada para  $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Em seguida, os corantes foram imobilizados no próprio semicondutor e em esferas de quitosana, material, este último, com elevada capacidade de adsorção de corantes (VAKILI et al., 2014).

#### 4.4.1 Corante adsorvido no TiO<sub>2</sub>

Os corantes foram adsorvidos no fotocatalisador, deixando-se em contato 0,1 g de TiO<sub>2</sub> P25 em 50 mL de solução aquosa de cada corante (concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e sem ajuste de pH), essa suspensão foi mantida sob agitação por 24 h a temperatura ambiente. Em seguida o sólido foi filtrado sob vácuo em membrana de acetato celulose 0,45 µm, lavado diversas vezes com água, seco a  $70 \pm 5,0$  °C durante 24 horas e estocado em frasco âmbar.

Esse procedimento foi realizado para seis corantes, dois catiônicos: Azul de Metileno e Rodamina B, um aniônico: Azul Remazol 4 e um zwitteriônico: Verde luz.

#### 4.4.2 Imobilização do corante em esferas de quitosana reticuladas

Primeiramente foram preparadas as esferas de quitosana, seguindo-se procedimentos descritos por Souza (2009) e Kadib e colaboradores (2011). Desta forma, 5 g de quitosana foram dissolvidas em 100 mL de ácido acético 5% (m/v) e deixadas em repouso por 24 h a temperatura ambiente. Em seguida, com a ajuda de uma bomba peristáltica, a solução de quitosana foi gotejada lentamente em uma solução de NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup>, coagulando em forma de esferas, que permaneceram na solução alcalina até o dia seguinte, de maneira a finalizar a coagulação. As esferas foram então lavadas abundantemente com água destilada, até pH próximo a 7,0.

Para aumentar a resistência destas esferas, as mesmas foram reticuladas. As esferas foram colocadas em uma solução aquosa de glutaraldeído 1% e deixadas sob vagarosa agitação em temperatura ambiente durante 24 h. Por fim, foram lavadas com água destilada, para retirar o excesso do agente reticulante, e mantidas sob refrigeração a 4 °C em água ultra pura.

Com as esferas prontas se procedeu a adsorção dos corantes, deixando-se em contato, durante 24 h, 6,0 g de esferas e solução aquosa dos corantes ( $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) em pH 4,0.

Uma segunda metodologia consistiu em coagular as esferas em uma solução alcalina (NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup>) contendo TiO<sub>2</sub> e o corante (Rodamina B ou Azul reativo 222), em seguida procedeu-se para o processo de reticulação e armazenamento.

### 4.5 UTILIZAÇÃO DE PIGMENTOS COMO SENSIBILIZANTES

#### 4.5.1 Extração dos pigmentos

Foram utilizadas folhas de espinafre (*Spinacia* sp) para extração de clorofila e amora silvestre (*Rubus* sp), framboesa (*Rubus* sp) e beterraba (*Caryophyllales* sp) para a extração de antocianinas.

A extração dos pigmentos naturais foi feita com base no trabalho de Syafinar e colaboradores (2015). Os vegetais foram lavados em água corrente e secos com papel toalha antes de pesados. Macerou-se 5 g do material e utilizou-se etanol (10,0 mL) de pureza analítica como solvente extrator. A extração foi assistida por ultrassom durante 15 minutos, em seguida a mistura foi centrifugada a 4400 rpm durante 20 minutos. O sobrenadante foi coletado, armazenado sob refrigeração (4 °C) e protegido da luz. O mesmo procedimento foi feito utilizando-se água ultra-pura como solvente.

Em razão do efeito sequestrante de radical hidroxila exercido pelos álcoois (ALAM et al., 2003), os extratos etanólicos foram usados exclusivamente para imobilizar os pigmentos no TiO<sub>2</sub> P25. Diferentemente, os extratos aquosos foram diluídos e utilizados diretamente nos estudos de degradação fotocatalítica de SMX.

Os pigmentos extraídos com álcool foram sorvidos no fotocatalisador, deixando-se em contato por 24 h, a temperatura ambiente e sem ajuste de pH, 0,1 g de TiO<sub>2</sub> P25 e 5 mL de solução etanólica dos pigmentos. Em seguida o sólido foi filtrado sob vácuo em membrana de acetato celulose 0,45 µm, lavado diversas vezes com água, seco a 70 ± 5,0 °C durante 24 horas e estocado em frasco âmbar e dessecador.

Também foram feitos ensaios utilizando β-caroteno. Este pigmento foi adquirido comercialmente em forma de pó, com grau farmacêutico de pureza, sendo fornecido por Pharma Nostra (lote 3698), com um fator de correção de 0,63. Para a adsorção ao TiO<sub>2</sub> o procedimento realizado foi o mesmo descrito acima. Entretanto, para o uso em solução, o pó foi dissolvido em acetonitrila (ACN) devido à insolubilidade em água.

A fim de manter a proporção de ACN e H<sub>2</sub>O na solução de trabalho SMX, nos experimentos envolvendo β-caroteno em solução, fez-se necessário modificar a metodologia de preparo de solução, pois, como descrito anteriormente, as soluções de trabalho de SMX foram preparadas a partir da solução estoque em ACN. Dessa forma, em um balão volumétrico de 200 mL foi adicionado 10 mL de ACN com β-caroteno dissolvido, água destilada e 1,06 mg de SMX, ajustou-se o pH e aferiu o menisco, procedendo para os ensaios de fotocatalise.

#### 4.6 MODIFICAÇÃO DO TiO<sub>2</sub> COM PRATA

A modificação do TiO<sub>2</sub> com prata foi realizada por fotorredução de Ag<sup>+</sup>, baseada nos procedimentos descritos por (GOUVÊA, 2000; HERRMANN et al., 1988; ILIEV et al., 2006). Resumidamente, 500 mg de TiO<sub>2</sub> foram suspensos em 200 mL de uma solução



aquosa de concentração conhecida e pré-determinada de  $\text{AgNO}_3$  e submetidos a irradiação UV-C durante 20 minutos sob agitação. Foram preparadas oito diferentes proporções em massa de  $\text{Ag}:\text{TiO}_2$ .

O fotocatalisador ( $\text{TiO}_2\text{-AgNPs}$  X%) foi recuperado por filtração a vácuo em membrana de acetato de celulose ( $0,45\ \mu\text{m}$ ) e lavado abundantemente com água deionizada, onde verificou-se a presença de íons  $\text{Ag}^+$  nas águas de lavagem (por meio da adição de íons cloreto). Posteriormente o material foi seco à  $70 \pm 5,0\ ^\circ\text{C}$  durante 24 horas e uma parte foi calcinada a  $400\ ^\circ\text{C}$  durante duas horas, com taxa de aquecimento de  $5\ ^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$  conforme descrito na literatura (AL-ARFAJ, 2013; KREJCÍKOVÁ et al., 2012; LEI et al., 2014; SAHOO et al., 2005; YOU et al., 2005).

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis de sólido (por reflectância difusa, DRUV-Vis) em um espectrômetro Shimadzu modelo UV-2401PC, com porta amostra de inox e como material de referência foi utilizado uma placa de sulfato de bário, com faixa de varredura de 200 a 800 nm e passo de 0,5 nm.

Para estimar o *band gap* ( $E_g$ ) de cada material converteu-se os dados de reflectância difusa em coeficiente de absorbância –  $F(R_\infty)$ , por meio das funções matemáticas de Kubelka-Munk, mostradas nas equações 12, 13 e 14. O  $E_g$  medido é referente ao ponto de intersecção entre as linhas extrapoladas da região linear do gráfico (paralela ao eixo  $x - h\nu$ ) e da região de absorção (região que começa a ter inclinação em relação ao eixo  $x$ ) (LIN et al., 2006; NOWAK et al., 2009).

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (12)$$

$$R_\infty = 10^{-A} \quad (13)$$

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (14)$$

As análises de difratometria de raios X (DRX) permitem verificar a presença de prata na estrutura do  $\text{TiO}_2$ , além de verificar as fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  (anatase, rutilo e bruquita). Os difratogramas de raios X foram adquiridos em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\ \text{\AA}$ ), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi com step de  $2^\circ\ \text{min}^{-1}$ , na faixa de varredura de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFPR. As imagens de MEV permitem conhecer a morfologia do material e foram obtidas por meio de um

Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 450 EG, com resolução de 1 nm, e também foram realizadas análises químicas elementares (mapeamento) por EDS (*“Energy Dispersive Spectroscopy”* – Espectroscopia de energia dispersiva de raios x) com resolução de 131 eV e detector Apollo X SDD. As imagens de MET, que permitem uma melhor resolução da morfologia dos materiais, foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II, com resolução de 0,5 nm. O registro das imagens é feito por meio da câmera CCD Gatan (BioScan) e da câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC1000B). Informações sobre a fundamentação teórica destas técnicas estão descritas no Anexo I.

#### 4.7 CONTROLE ANALÍTICO

O controle analítico foi feito por espectroscopia UV-Vis e por cromatografia líquida com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD). Para monitorar a degradação do substrato avaliou-se a razão da concentração ( $A$ ) em relação a concentração inicial ( $A_0$ ), em função do tempo (minutos). Dessa forma, os gráficos de degradação, sejam eles monitorados por espectroscopia UV-Vis ou por HPLC-DAD, têm no eixo das ordenadas a razão entre as concentrações ( $A/A_0$ ) em função do tempo (eixo das abscissas).

Todas as amostras foram filtradas em membrana de acetato celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  (Sartorius, Alemanha), com o auxílio de uma seringa de vidro e holder. É importante salientar que não houve a necessidade de diluição da amostra, desta forma, após coletada, a alíquota era filtrada e submetida às análises.

##### 4.7.1 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros eletrônicos foram adquiridos em espectrômetro Varian (modelo Cary 50), utilizando-se cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico e velocidade de varredura de 600  $\text{nm min}^{-1}$ .

Foi construída uma curva analítica para o sulfametoxazol (pontos ensaiados em triplicata), utilizando soluções com concentrações iguais a 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0  $\text{mg L}^{-1}$  e avaliou-se alguns parâmetros de mérito da metodologia.

A espectroscopia UV-Vis também foi empregada para conhecer o perfil espectral dos corantes disponíveis no laboratório e dos pigmentos naturais que foram extraídos.

O processamento dos espectros UV-Vis foi realizado no programa Origin®, versão 8.0724.

#### 4.7.2 Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos

O monitoramento da degradação do sulfametoxazol foi feito por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD), utilizando-se sistema cromatográfico LC Agilent 1260 Infinity (Santa Clara, EUA), equipado com injetor automático G1329B 1260ALS, bomba quaternária G1311C 1260 VL e detector de arranjo de diodos G1315C 1260DAD VL+. A separação foi feita em uma coluna C18 (Microsorb-MV 100-5) com dimensões de 250 mm x 4,6 mm e 5 µm de tamanho de partícula e pré-coluna (12,5 mm x 4,6 mm) da mesma marca e mesma fase estacionária. Já para a aquisição e tratamento de dados foi utilizado o software OpenLab Ezchrom Elite.

O método desenvolvido foi baseado em antecedentes da literatura (DMITRIENKO et al., 2013, 2014; STOEV e MICHAILOVA, 2000; XEKOUKOULOTAKIS et al., 2011) A análise cromatográfica foi de 15 minutos, utilizando-se gradiente de fase móvel constituída de água e ACN (Tabela 04) e operando sob vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup> com 30 µL de volume de injeção. A temperatura da coluna cromatográfica foi mantida em 30 ± 0,8 °C. O comprimento de onda selecionado para monitorar o sulfametoxazol no DAD foi 270 nm e para monitorar os produtos de transformação, selecionou-se 230 nm.

TABELA 04 - GRADIENTE PARA ANÁLISE EM HPLC-DAD DE SULFAMETOXAZOL DURANTE A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

TEMPO DE ANÁLISE	PROPORÇÃO DA FASE MÓVEL
0 minuto	90% de H <sub>2</sub> O : 10% ACN
15 minutos	30% de H <sub>2</sub> O : 70% ACN
18 minutos	90% de H <sub>2</sub> O : 10% ACN
23 minutos	90% de H <sub>2</sub> O : 10% ACN

Foram construídas cinco curvas analíticas, utilizando solução aquosa de sulfametoxazol, nas concentrações de 0,005 – 7,5 mg L<sup>-1</sup>.

Já para a identificação do sulfametoxazol em soluções contendo extratos naturais fez-se necessário o ajuste do método (Tabela 05) e a troca da coluna; as demais condições foram mantidas. Desta forma utilizou-se uma coluna C18 (Zorbax Eclipse Plus) com dimensões de 10 mm x 4,6 mm e 5 µm de tamanho de partícula e pré-coluna da mesma fase estacionária (12,5 mm x 4,6 mm).

TABELA 05 - GRADIENTE PARA ANÁLISE EM HPLC-DAD DE SULFAMETOXAZOL DURANTE A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA PRESENÇA DE PIGMENTOS NATURAIS

TEMPO DE ANÁLISE	PROPORÇÃO DA FASE MÓVEL
0 minuto	90% de H <sub>2</sub> O : 10% ACN
5 minutos	90% de H <sub>2</sub> O : 10% ACN
7.5 minutos	60% de H <sub>2</sub> O : 40% ACN
15 minutos	30% de H <sub>2</sub> O : 70% ACN
18 minutos	90% de H <sub>2</sub> O : 10% ACN

23 minutos	90% de H <sub>2</sub> O : 10% ACN
------------	-----------------------------------

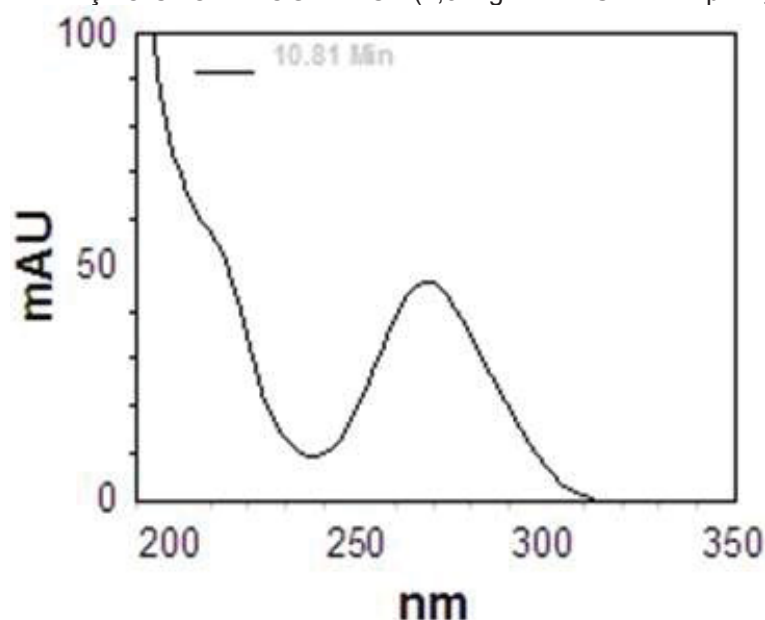
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PARAMETROS DE MÉRITO DOS CONTROLES ANALÍTICOS

#### 5.1.1 HPLC-DAD

Por ser um detector de arranjo de diodos, selecionou-se o comprimento de onda de 270 nm para monitorar a degradação de SMX, pois de acordo com o espectro UV-Vis (Figura 14) este é o comprimento de onda mais adequado. Já para monitorar os produtos de transformação selecionou-se 230 nm, com base em antecedentes da literatura (NASUHOGLU et al., 2011; ZHOU e MOORE, 1994).

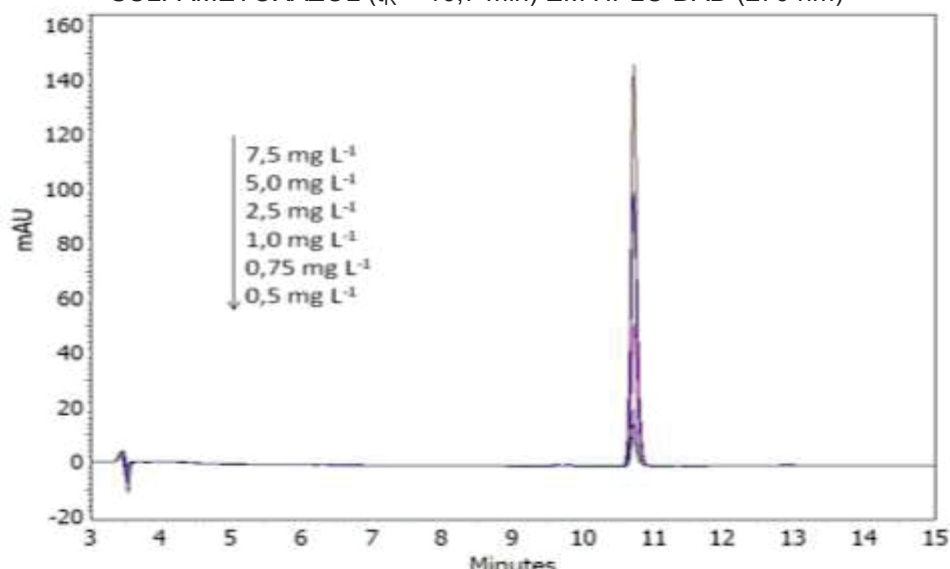
FIGURA 14 - ESPECTRO UV-Vis DA SMX OBTIDO PELO DETECTOR DAD APÓS A SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA (2,5 mg L<sup>-1</sup> DE SMX EM pH 4,0)



O método estabelecido para determinação de SMX nos processos de degradação permitiu a obtenção do perfil cromatográfico apresentado na Figura 15, no qual o SMX apresenta um tempo de retenção ( $t_R$ ) de aproximadamente 10,7 minutos.

Curvas analíticas com 14 pontos de concentração foram elaboradas em quintuplicata e de maneira independente, na faixa de concentração compreendida entre 0,005 e 7,50 mg L<sup>-1</sup>, sendo aplicado o teste Q para identificação de amostras anômalas. Dentre todos os valores foram identificados um valor de área anômalo em três concentrações (1,00 mg L<sup>-1</sup>, 0,50 mg L<sup>-1</sup> e 0,10 mg L<sup>-1</sup>) e os mesmos foram removidos para a construção da faixa linear.

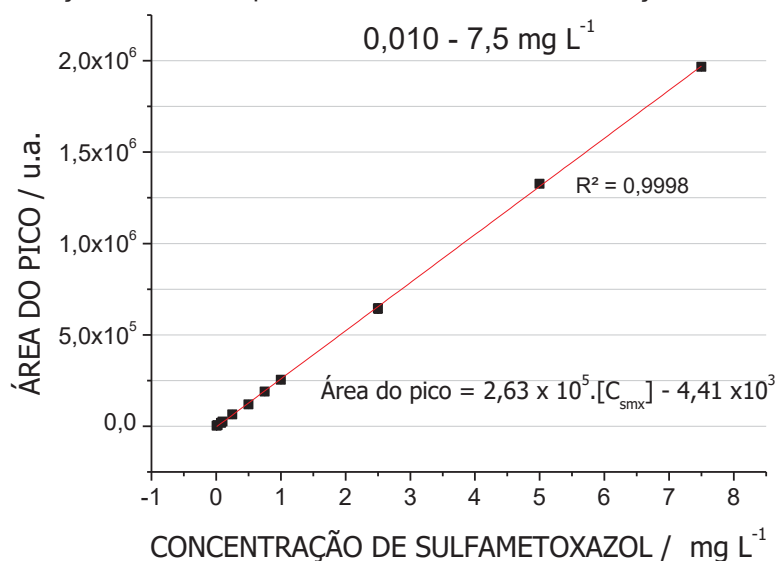
FIGURA 15 - CROMATOGRAMA DE ALGUNS PONTOS DA CURVA ANALÍTICA DO SULFAMETOXAZOL ( $t_R = 10,7$  min) EM HPLC-DAD (270 nm)



Adicionalmente, para concentrações inferiores a  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  ( $0,005$  e  $0,075 \text{ mg L}^{-1}$ ), foram observados valores de desvio padrão relativo<sup>5</sup> (também conhecido como coeficiente de variação – Equação 15) superiores a 25%, o que fez com que esses valores fossem removidos. Desta forma a curva foi elaborada entre  $0,01$  e  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$  com 12 pontos. Essa faixa de concentração permitiu linearidade satisfatória, com valor de coeficiente de determinação de 0,999 (Figura 16).

$$DPR = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (15)$$

FIGURA 16 - CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE SMX POR HPLC-DAD (SOLUÇÃO AQUOSA, pH 4,0 E COLUNA DE SEPARAÇÃO DE 25 cm)



<sup>5</sup> Leva em consideração o desvio padrão do grupo ( $s$ ) em razão da média de valores do grupo ( $\bar{x}$ )

Por compreender uma ampla faixa de concentração, estima-se que pequenos desvios nos extremos de menor e maior concentração podem provocar significativas mudanças na inclinação da curva. Assim, foram elaboradas curvas analíticas de 0,25 – 7,5 mg L<sup>-1</sup> e 0,01 – 0,25 mg L<sup>-1</sup>, e neste caso avaliou-se o coeficiente angular de cada uma, em relação à curva apresentada na Figura 16. Na Tabela 06 encontra-se um resumo dos valores medidos, nota-se que os valores de inclinação são muito parecidos, mostrando que a faixa de trabalho é linear.

TABELA 06 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DA CURVA DE 0,01 - 7,5 COM AS CURVAS DE 0,01 - 0,25 E 0,25 - 7,5 mg L<sup>-1</sup>

Faixa avaliada	Inclinação	Intercepto	R <sup>2</sup>
0,01 – 7,5 mg L <sup>-1</sup>	2,63 x 10 <sup>5</sup>	-4,4 x 10 <sup>3</sup>	0,9999
0,01 – 0,25 mg L <sup>-1</sup>	2,59 x 10 <sup>5</sup>	-569,16	0,9985
0,25 – 7,5 mg L <sup>-1</sup>	2,64 x 10 <sup>5</sup>	-8,28 x 10 <sup>3</sup>	0,9999

Outro parâmetro importante é o limite de quantificação inferior (LQI), que corresponde à concentração do analito que pode ser quantificada com precisão e exatidão (ANVISA, 2017). Desta forma foi levado em consideração o desvio padrão relativo em cada um dos pontos da curva, e avaliou-se a precisão e exatidão destes pontos. Como a faixa linear de trabalho foi considerada adequada, determinou-se que o primeiro ponto da curva (0,01 mg L<sup>-1</sup>) corresponde ao LQI da metodologia, uma vez que apresenta valores de desvio padrão relativo inferior a 25%, além de apresentar exatidão e precisão.

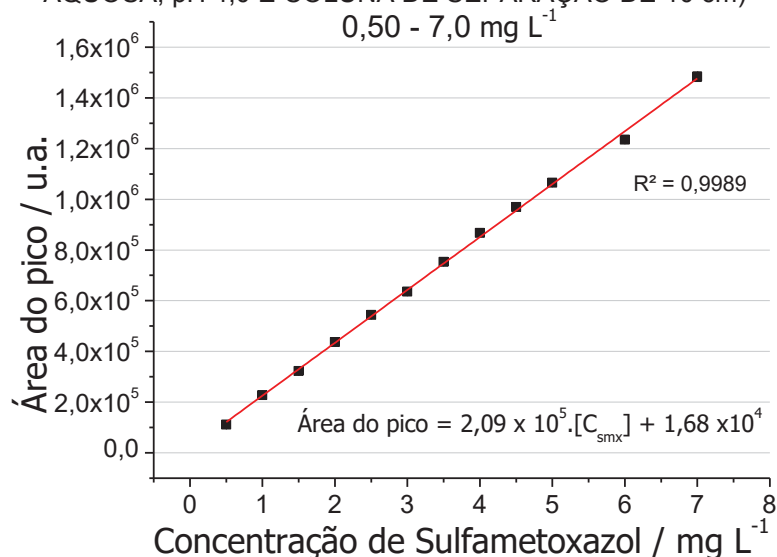
O limite de detecção (LD) também deve ser abordado pois representa a menor concentração que pode ser detectada na amostra pelo método, não necessariamente quantificado. Uma das formas mais clássicas é o método visual, onde leva em consideração a distinção visual do sinal do analito em relação ao ruído. Desta forma o LD foi estabelecido em 0,005 mg L<sup>-1</sup>.

Houve a necessidade do desenvolvimento de um método de análise cromatográfica para acompanhar a degradação de SMX nos processos que envolvem o uso de corantes e pigmentos como sensibilizantes em solução.

Para este método cromatográfico foram elaboradas curvas analíticas independentes e em quadruplicata, na faixa de concentração compreendida entre 0,005 e 7,00 mg L<sup>-1</sup> (16 pontos). O teste Q foi aplicado e não houve identificação de amostra anômalas. Em razão da observação de desvios superiores a 25% nos pontos de menores concentrações (0,005, 0,010, 0,05 e 0,10 mg L<sup>-1</sup>), a curva foi construída levando em consideração as concentrações entre 0,5 e 7,0 mg L<sup>-1</sup> (Figura 17), totalizando 12 pontos.

Analogamente à discussão anterior, o LQI foi considerado o valor inferior de concentração da curva construída, neste caso,  $0,50 \text{ mg L}^{-1}$  pois apresenta desvio padrão relativo inferior a 25%, exatidão e precisão, ademais o LD estabelecido para este método é  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ .

FIGURA 17 - CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE SMX POR HPLC-DAD (SOLUÇÃO AQUOSA, pH 4,0 E COLUNA DE SEPARAÇÃO DE 10 cm)



É importante ressaltar que nos cromatogramas obtidos por monitoramento em 230 nm se observou, além do pico do SMX, a presença de um sinal “não retido”<sup>6</sup> ( $t_0 = 1,5$  min) antes do pico do solvente<sup>7</sup> ( $t_R = 3,5$  min). Especula-se que este pico é contaminação proveniente do padrão, pois é observado em todas as análises para quantificação do SMX.

### 5.1.2 Método Espectroscópico

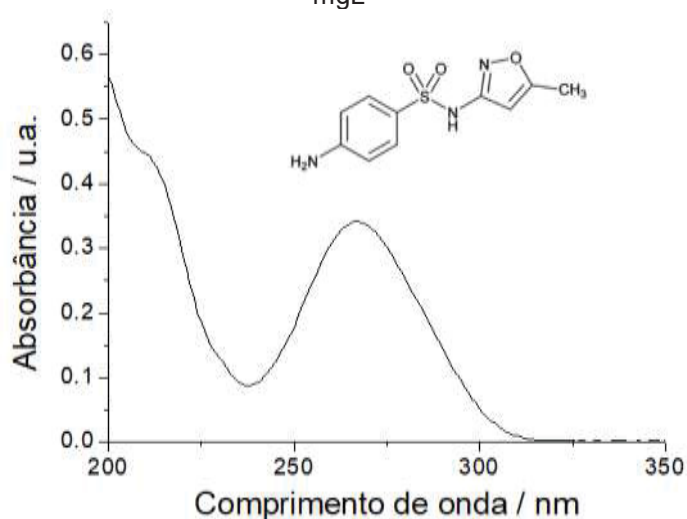
O sulfametoxazol apresenta um perfil de absorção bem característico na região do ultravioleta (Figura 18), com um máximo centrado em 269 nm que é característico de transições  $\pi - \pi^*$  associadas a espécies aromáticas (VIJAYA CHAMUNDEESWARI et al., 2014). A curva analítica foi elaborada com base na absorbância máxima em 266 nm, cobrindo-se a faixa de concentração compreendida entre 0,1 e  $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ .

<sup>6</sup> Tempo mínimo para um composto que não tem interação com a fase estacionária percorrer a coluna. Pode haver mais de um composto neste pico.

<sup>7</sup> Refere-se ao tempo que o solvente da amostra injetada leva para percorrer o sistema cromatográfico após a injeção.

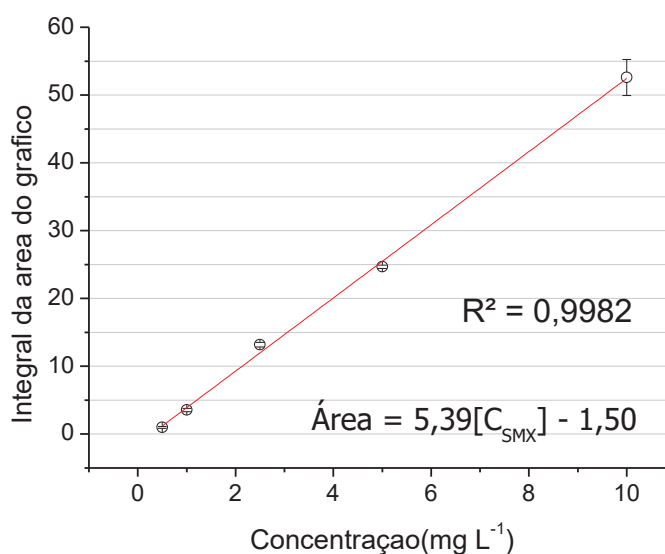


FIGURA 18 - ESPECTRO UV DA SOLUÇÃO AQUOSA DE SULFAMETOXAZOL EM pH 4,0 E 5,0  $\text{mgL}^{-1}$



Optou-se por elaborar a curva analítica levando-se em consideração a área total do espectro, pois durante o processo de fotocatalise há a possibilidade de formação de espécies que absorvem na região do ultravioleta (UV) (ABELLÁN et al., 2007). Referida curva analítica foi elaborada em triplicata, o que permitiu avaliar a presença/ausência de desvios superiores a 25% nos pontos utilizados. Desta forma, a curva analítica foi estabelecida entre 0,50 e 10,00  $\text{mg L}^{-1}$  (Figura 19), observando-se linearidade adequada e coeficiente de determinação superior 0,999 e um LQI de 0,5  $\text{mg L}^{-1}$  e LD de 0,1  $\text{mg L}^{-1}$ .

FIGURA 19 - CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL EM SOLUÇÃO AQUOSA NO ESPECTROFOTÔMETRO UV-Vis



Apesar da facilidade em usar esta técnica, a mesma se mostra inadequada para o monitoramento de sulfametoxazol durante a degradação fotocatalítica, em razão da

formação de produtos de transformação que absorvem na região espectral monitorada, por vezes até com maior intensidade do que o próprio substrato alvo. Por outro lado, sendo sensível ao surgimento de espécies transientes, a técnica pode trazer argumentos que podem ser utilizados para sugerir mecanismos de degradação.

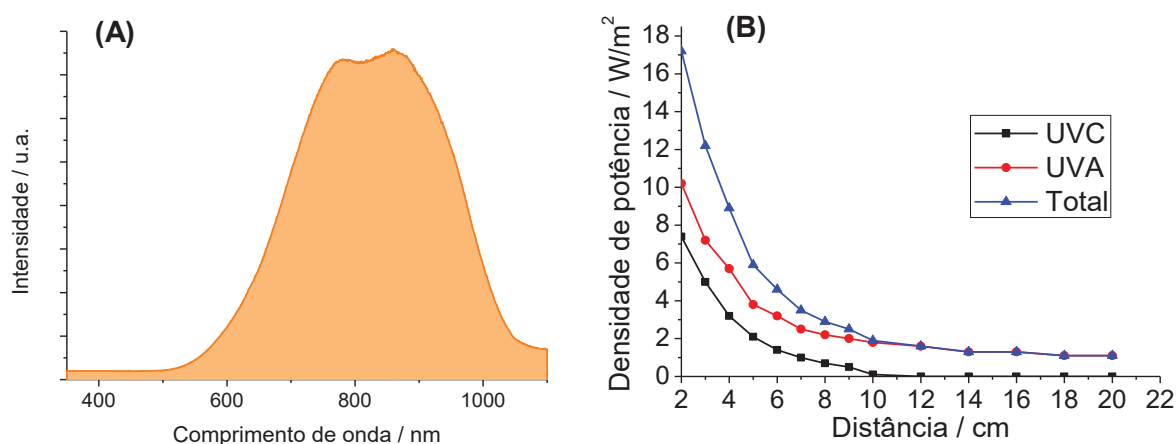
## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS FONTES DE RADIAÇÃO

Todas as lâmpadas utilizadas nos estudos de fotocatalise passaram por uma caracterização prévia, objetivando avaliar a densidade de potência emitida na região UV e o número de fótons absorvidos entre 290 e 465 nm.

Foi utilizada uma lâmpada halógena XELUX em formato palito (71,5 mm de comprimento e 14 mm de diâmetro), com especificações técnicas de 250 W de potência, fluxo luminoso de 3750 lm e temperatura da cor de 3000 K, o que corresponde a uma lâmpada com emissão de cor quente (amarelada).

É importante ressaltar que, conforme mostrado por Vargas (2013) (Figura 20(A)), a lâmpada tem uma intensa emissão na região do visível e do infravermelho, apresentando um máximo entre 600 e 1000 nm. Entretanto, o bulbo da lâmpada é de quartzo, o que também permite a passagem de radiação UV-C, conforme confirmado pelo radiômetro (Figura 20(B)).

FIGURA 20 - ESPECTRO DE EMISSÃO CARACTERÍSTICO DA FONTE DE RADIAÇÃO SOLAR ARTIFICIAL (A); GRÁFICO DA DENSIDADE DE POTÊNCIA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA LÂMPADA, OBTIDO PELAS MEDIDAS DE RADIÔMETRO

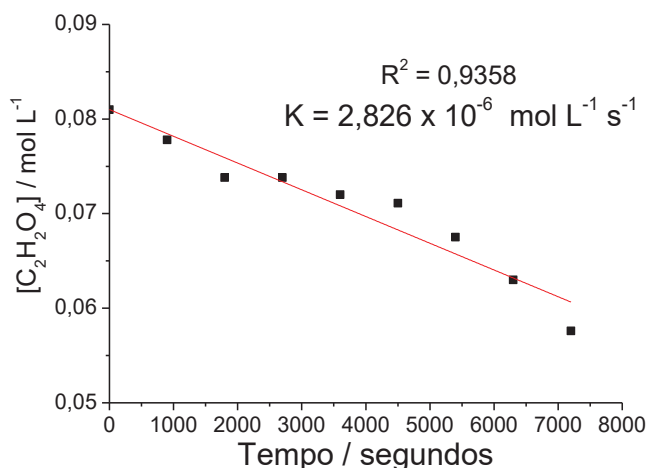


FONTE: (A) Adaptado de VARGAS, 2013; (B) Autoria própria

Nestas condições foi avaliada a eficiência quântica do sistema reator-lâmpada, utilizando-se actinometria química fundamentada no par oxalato/uranila (RODRIGUES, 2001). A decomposição do oxalato foi avaliada por titulação permanganométrica, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 21. Com base no valor da constante de

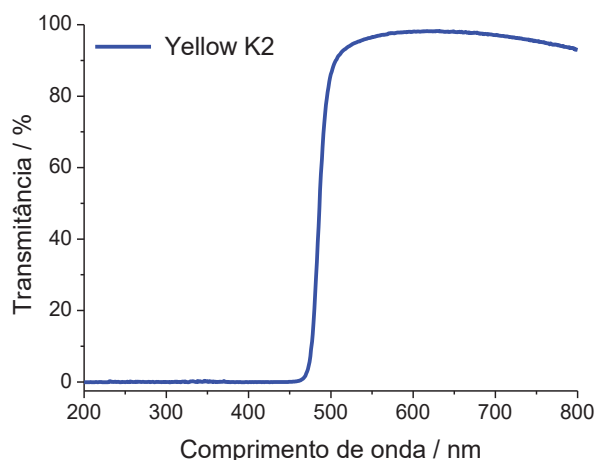
velocidade ( $2,83 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e no rendimento quântico da reação ( $\phi = 0,5$ ), a quantidade de fótons absorvida pelo sistema foi calculada, obtendo-se o valor  $5,65 \times 10^{-6}$  mol de fótons  $\text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

FIGURA 21 - AJUSTE CINÉTICO DE ORDEM ZERO PARA A DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO NO PROCESSO DE ACTINOMETRIA UTILIZANDO A DISTÂNCIA ENTRE LÂMPADA E TOPO DA SOLUÇÃO = 7,5 cm; DIÂMETRO DO REATOR: 3,0 cm



Por apresentar intensa emissão na região UV do espectro, vários estudos realizados com a lâmpada halógena envolveram o uso de um filtro de corte HOYA Yellow K2, com capacidade de suprimir comprimentos de onda menores que 455 nm (Figura 22). Na presença deste filtro foram realizados ensaios de actinometria e não foi observado degradação do oxalato, o que confirma ausência de radiação ultravioleta e de comprimentos de onda na região do visível abaixo de 455 nm.

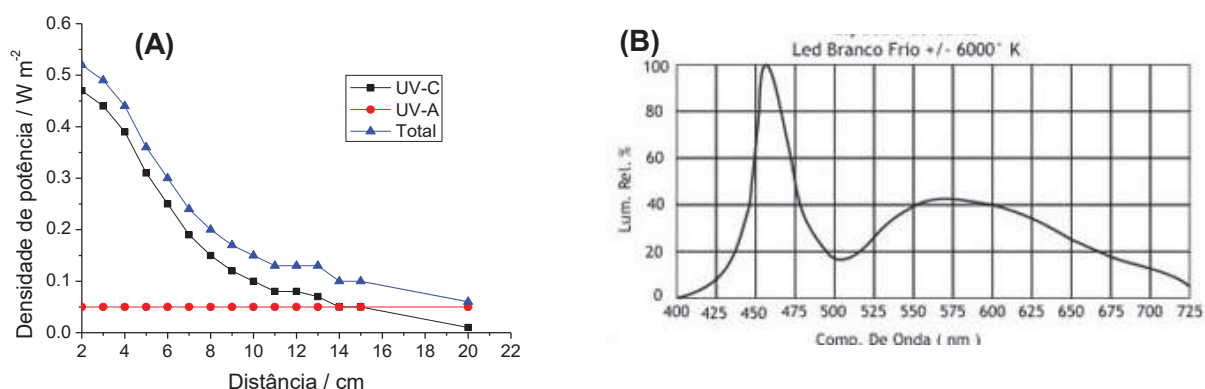
FIGURA 22 - ESPECTRO UV-Vis DOS FILTROS DE RADIAÇÃO



A lâmpada de LED de 6 W, da marca LED Lux, apresenta formato dicrónica e ângulo de fecho de 36° (diâmetro de 62 mm), emite uma cor branca fria (6400 K) e,

segundo o fabricante, um fluxo luminoso de 400 lm. Quando verificado pelo radiômetro, nota-se que há uma fraca emissão na região UV (menor que  $0,5 \text{ W m}^{-2}$ ) (Figura 23(A)) e intensamente na região visível do espectro (Figura 23(B)), mostrando banda intensa entre 400 e 500 nm e um espectro praticamente contínuo até 700 nm (AKARI, 2017).

FIGURA 23 - (A) GRÁFICO DA DENSIDADE DE POTÊNCIA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DA LÂMPADA LED 6W, OBTIDO PELAS MEDIDAS DE RADIÔMETRO; (B) ESPECTRO DE EMISSÃO CARACTERÍSTICO DE LED

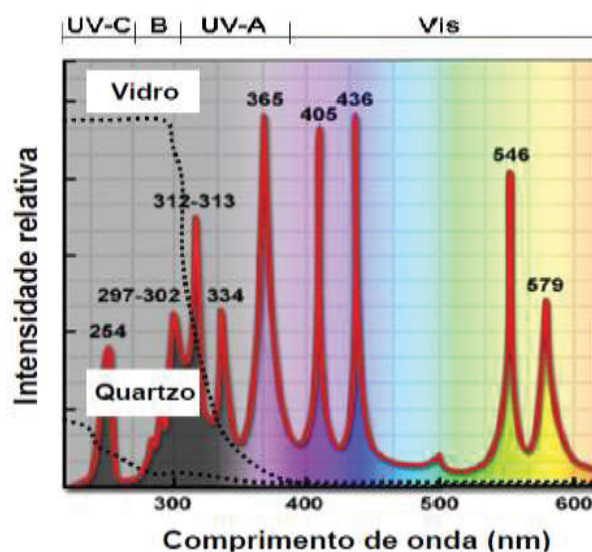


FONTE: Adaptado de AKARI, 2017 (figura B)

A fim de manter um padrão, a reação actinométrica foi aplicada para esta lâmpada, mantendo-se a distância de 7,5 cm. Nestas condições foi observada uma constante cinética de  $5,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $R^2$  de 0,9912), o que corresponde a  $1,161 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de fótons  $\text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Esse valor é bastante expressivo, superando em aproximadamente uma ordem de grandeza o valor observado com a lâmpada halógena, mesmo que a reação actinométrica tenha se processado com uma pequena janela de radiação (400 e 465 nm).

Finalmente, foi caracterizada a lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão, que já é utilizada há bastante tempo no grupo de pesquisa TECNOTRATER. O espectro de emissão desta lâmpada (Figura 24) não é um espectro contínuo, é composto por picos máximos em comprimentos de onda específicos, principalmente na região UV e início do espectro visível (405 e 436 nm), havendo pouca emissão na região visível e uma intensa emissão na região UV, que de fato é confirmada pelo ensaio de actinometria realizado por Schneider, 2017.

FIGURA 24 - ESPECTRO DE EMISSÃO CARACTERÍSTICO DA LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO DE ALTA PRESSÃO



FONTE: Adaptado de Zeiss (2018).

Desta forma, Schneider (2017) constatou que neste sistema a intensidade fotônica é de  $8,20 \times 10^{-4}$  mol de fótons  $L^{-1} s^{-1}$ , nas mesmas condições estudadas neste trabalho (lâmpada protegida por um bulbo de vidro e imersa em 200 mL de solução). Adicionalmente a autora também estimou em  $81,9 W m^{-2}$  a densidade de potência na região UV-A (320-390 nm). É importante ressaltar que a sonda do radiômetro apresenta um valor máximo a ser medido, sendo que, quando muito próxima da lâmpada o valor ultrapassa o limite, desta forma, a densidade de potência foi medida a 5 cm de distância.

Resumidamente, na Tabela 07 encontram-se as principais características dos sistemas avaliados.

TABELA 07 - RESUMO DA CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS

Lâmpada	Faixa de emissão	Fótons absorvidos (mol de fótons $L^{-1} s^{-1}$ )	Densidade de potência (UV-A)
Vapor de Hg	UV-Vis	$8,20 \times 10^{-4}$	$81,9 W m^{-2}$
Halógena	UV-Vis	$5,65 \times 10^{-6}$	$3,0 W m^{-2}$
Halógena + filtro K2	Vis	*	+
LED 6W	Vis	$1,61 \times 10^{-5}$	+

\* não observado na faixa avaliada

+ valores não detectados pelo radiômetro

É importante salientar que a radiação UV desempenha um papel fundamental na ativação dos semicondutores, tendo uma relação diretamente proporcional com a atividade catalítica. Entretanto essa relação varia de acordo com a intensidade. Zangeneh e colaboradores (2015) descrevem que para baixas intensidades de radiação

(20 mW cm<sup>-2</sup>) a taxa de reação é linear, e há a predominância da formação do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, dessa forma, o aumento da intensidade da radiação favorece linearmente a taxa de degradação.

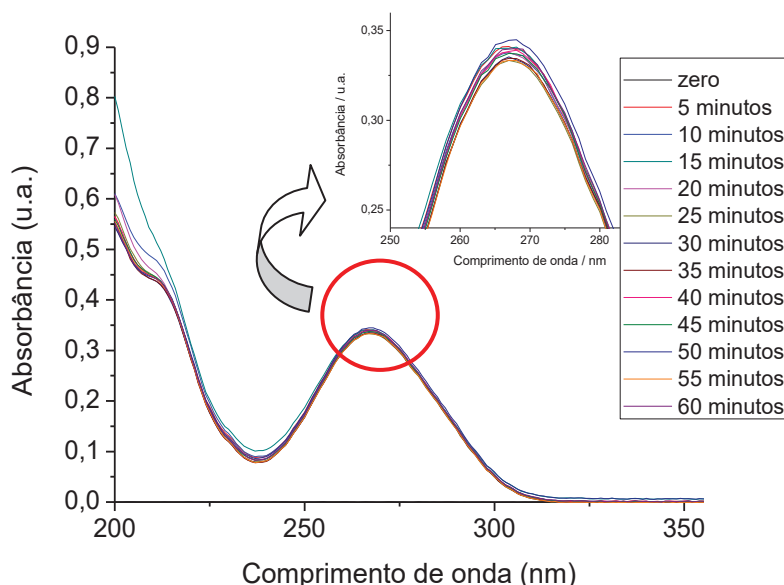
### 5.3 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE SULFAMETOXAZOL

Estudos preliminares foram realizados para verificar o perfil de degradação do substrato modelo por processos de fotólise e fotocatalise mediada pelo TiO<sub>2</sub> P25, utilizando-se as lâmpadas previamente caracterizadas, que são: Lâmpada a vapor de Hg (125W), Lâmpada halógena (250W) e Lâmpada LED (6W). Estes ensaios são importantes uma vez que o TiO<sub>2</sub> é utilizado como fotocatalisador referência e faz-se necessário estabelecer as condições padrão de degradação.

Inicialmente foi realizado um estudo para avaliar a remoção de SMX por processos de adsorção na superfície do fotocatalisador. Esse estudo é importante uma vez que trabalhos na literatura (FUJISHIMA et al., 2000; HERRMANN, 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004) enfatizam que o processo de adsorção do substrato ao TiO<sub>2</sub> influencia no processo de degradação. Desta forma, deixou-se a solução aquosa de SMX (5,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 4,0 e pH 8,0) em contato com o TiO<sub>2</sub> P25 (250 mg L<sup>-1</sup>) por tempos de até 60 min, monitorando a concentração de SMX residual a cada cinco minutos.

De acordo com o monitoramento espectrofotométrico a remoção de SMX por adsorção no TiO<sub>2</sub> é pouco significativa (aproximadamente 0,2%), em tempos de contato de até 60 min em pH 4 (Figura 25) e na ordem de 0,7% em pH 8,0.

FIGURA 25 - ESPECTRO DE ADSORÇÃO DO SULFAMETOXAZOL NOS ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM TiO<sub>2</sub> NO ESCURO (pH 4,0).



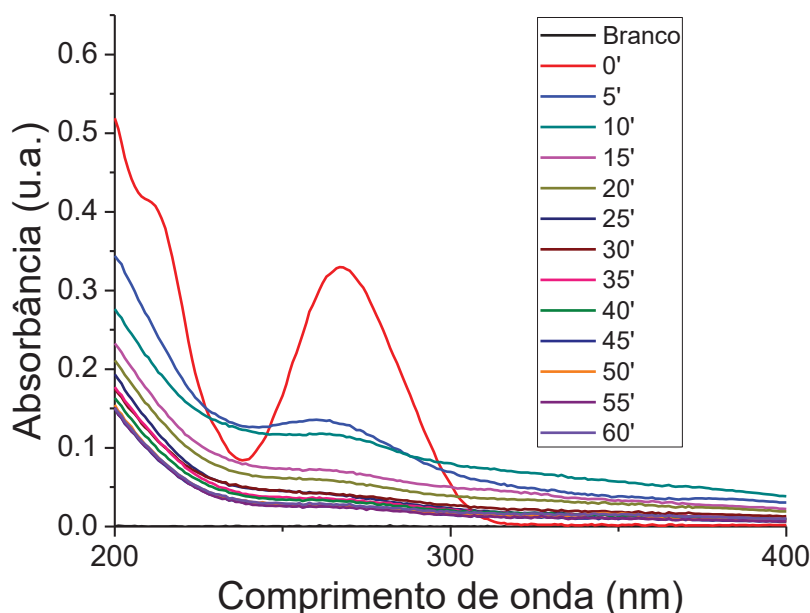
Esse reduzido percentual de adsorção é compatível com antecedentes da literatura, que relatam adsorção praticamente desprezível após 24 horas de contato. Abellán et al. (2009) relataram percentuais máximos de adsorção de 5% após 24 horas de contato, enquanto, Hu et al. (2007) e Nasuhoglu et al. (2011) observaram adsorção praticamente desprezível. Assim, por meio dos resultados observados, torna-se dispensável a adsorção prévia do substrato ao TiO<sub>2</sub> P25.

### 5.3.1 Radiação UV-C e UV-A

Com o intuito de conhecer o comportamento do substrato escolhido frente a radiação UV, realizaram-se ensaios envolvendo a fotólise e a fotocatalise heterogênea utilizando radiação artificial UV-C e UV-A.

Inicialmente monitorou-se a degradação por fotólise UV-C via espectroscopia UV-Vis. Conforme apresentado no espectro UV-Vis da Figura 26, observa-se uma rápida diminuição do sinal em toda a região espectral monitorada, que sugere uma efetiva degradação da fração aromática da molécula de SMX, principalmente na região próxima a 254 nm. Contudo, ainda há presença de compostos com absorção em menores comprimentos de onda.

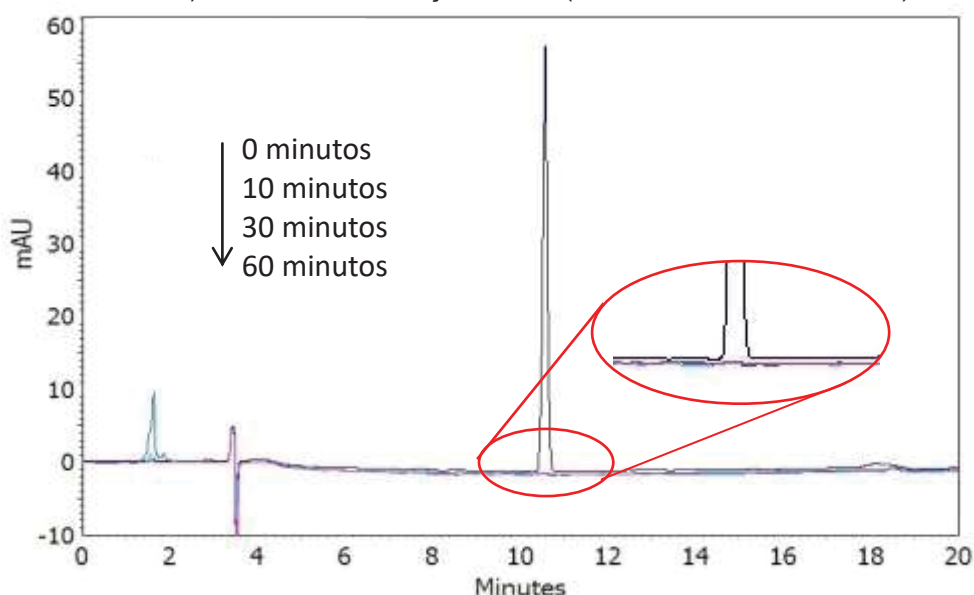
FIGURA 26 - FOTÓLISE UV-C DE SMX, MONITORADO POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis



Quando o processo de fotólise UV-C é monitorado por HPLC-DAD (Figura 27), nota-se que em dez minutos de exposição o pico referente ao SMX ( $t_R = 10,7$  min) desaparece, o que demonstra que a concentração da molécula alvo é inferior ao LQI e LD do método analítico empregado. É importante ressaltar, entretanto, que o processo de

degradação não necessariamente é acompanhado de mineralização, tal como sugerido pelo forte sinal espectral remanescente após tratamento de 10 min no espectro UV-Vis mostrado na Figura 26.

FIGURA 27 - CROMATOGRAMAS DO PROCESSO DE FOTÓLISE DO SULFAMETOXAZOL ( $t_R = 10,7$  min) FRENTE À RADIAÇÃO UV-C (MONITORADO EM 270 nm)



Complementarmente, Abellán et al. (2007) explicam que a molécula de sulfametoxazol apresenta propensão a sofrer fotólise, especialmente quando forem incididos comprimentos de onda menores que 310 nm. Resultados análogos foram observados por Nasuhoglu et al. (2011), que avaliaram a fotólise de SMX frente à radiação UV-C e que também observaram degradação praticamente completa da molécula em tempos muito curtos (cinco minutos) de tratamentos.

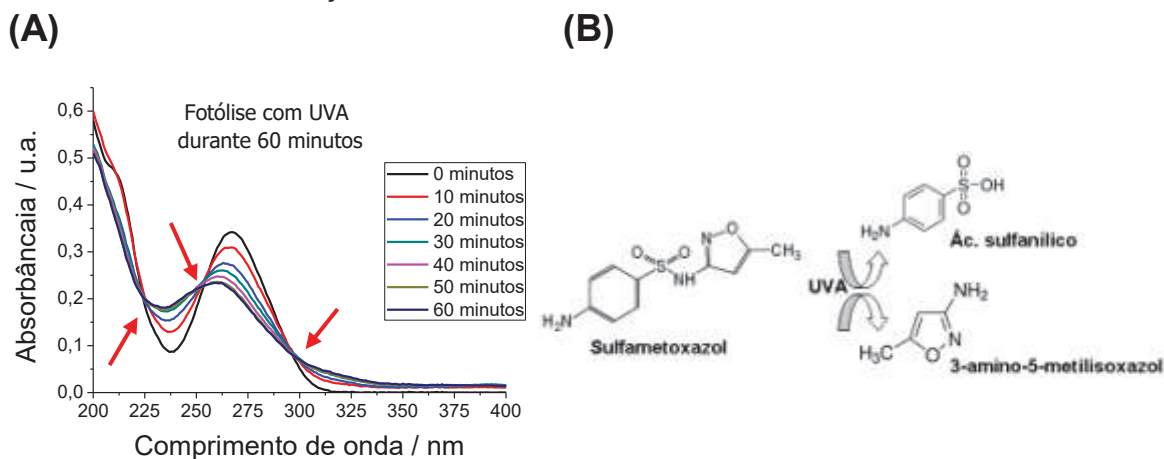
Ainda em relação à fotólise, agora mediada por radiação UV-A, nota-se que esta radiação provoca uma evidente modificação no perfil espectral do SMX (Figura 28 (A)), o que se manifesta com a diminuição da absorção na região de máxima absorção da molécula (255 a 295 nm) e concomitante aumento no sinal na região centrada entre 225 e 255 nm. Adicionalmente, observam-se três pontos isobésticos em 224, 253 e 296 nm (indicados na Figura 28 (A) com setas vermelhas), o que sugere que durante a degradação da molécula de SMX há a formação e a co-existência de mais duas espécies (além da SMX) com a mesma absorvidade molar nos comprimentos de onda citados anteriormente.

A formação de produtos de transformação no processo de fotólise está de acordo com antecedentes da literatura, que propõe os mecanismos de degradação e relatam a formação de possíveis estruturas. Hu et al. (2007) propõe três mecanismos de degradação frente à radiação UV-A, e dentre os produtos de transformação elucidados



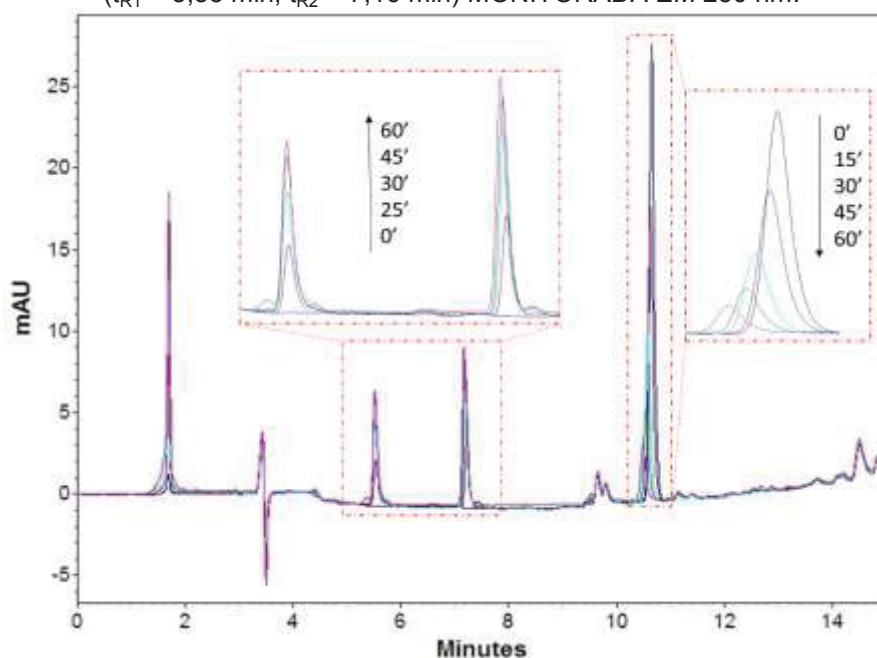
destacam-se o ácido sulfanílico e o 3-amino-5-metilisoxazol (Figura 28 (B)) que também foram observados por Zhou e Moore (1994), Nasuhoglu et al. (2011) e Długosz et al. (2015).

FIGURA 28 - (A) PERFIL ESPECTRAL DO SULFAMETOXAZOL DURANTE A FOTÓLISE COM RADIAÇÃO UV-A; (B) PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO IDENTIFICADOS NA LITERATURA NA DEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL POR FOTÓLISE UV-C E UV-A.



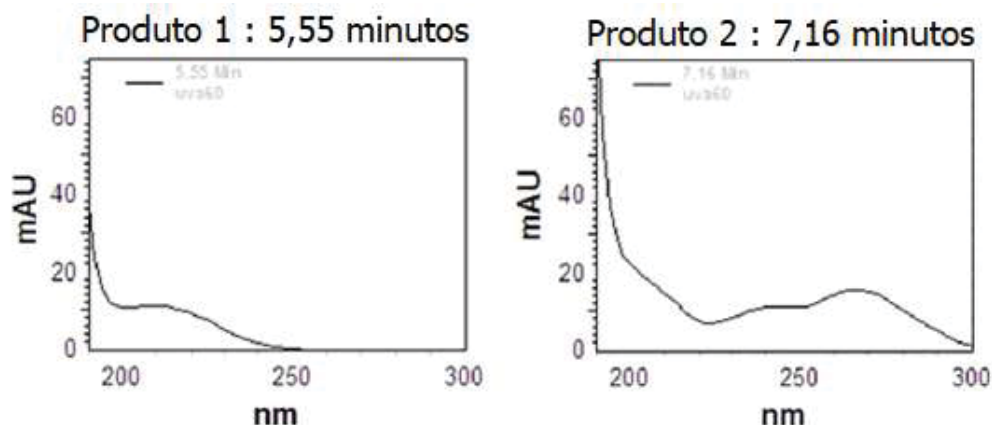
Quando o processo de fotólise UV-A é monitorado por HPLC-DAD é possível identificar, além da queda de intensidade do pico do SMX ( $t_R = 10,7$  min), o surgimento de produtos de transformação, como mostrado na Figura 29.

FIGURA 29 - CROMATOGRAMA DA DEGRADAÇÃO VIA FOTÓLISE UV-A DA MOLÉCULA DE SULFAMETOXAZOL ( $t_R = 10,7$  min) E SURGIMENTO DE PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO ( $t_{R1} = 5,55$  min;  $t_{R2} = 7,16$  min) MONITORADA EM 230 nm.



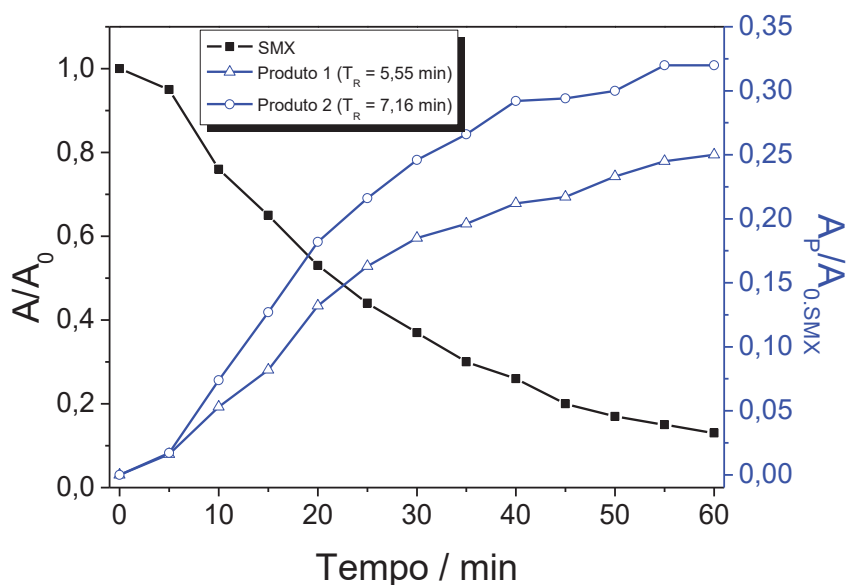
Na Figura 29 nota-se que o pico referente à SMX ( $t_R = 10,7$  min) tem um decaimento com o passar do tempo de monitoramento e concomitantemente há o surgimento de dois produtos de transformação mais polares ( $t_R = 5,55$  min;  $t_R = 7,16$  min), cujos os espectros UV-Vis (obtidos pelo DAD) são apresentados na Figura 30.

FIGURA 30 - ESPECTRO UV DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO FORMADOS NO PROCESSO DE FOTÓLISE UV-A



Uma constatação importante é que os produtos de transformação são formados continuamente durante a degradação da molécula alvo, e essa observação feita pelo monitoramento por HPLC-DAD (Figura 29) corrobora o observado durante o monitoramento realizado por espectroscopia UV-Vis (Figura 28(A)). Desta forma é possível fazer correlações entre a área dos produtos formados e a área inicial de SMX, em função do tempo (Figura 31), e comparar com o perfil de degradação de SMX.

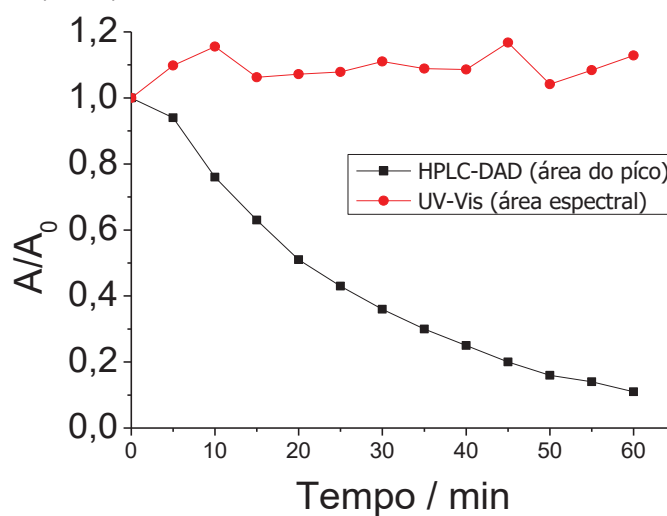
FIGURA 31 – COMPARAÇÃO ENTRE A FORMAÇÃO DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO EM RELAÇÃO À ÁREA INICIAL DE SMX NO PROCESSO DE FOTÓLISE UV-A (MONITORADO EM 230 nm) E A DEGRADAÇÃO DE SMX



O gráfico mostrado na Figura 31, descreve o comportamento de formação dos produtos de transformação em relação à degradação de SMX. Nota-se que aos 5 minutos de monitoramento já há o início da degradação de SMX e o início da formação dos dois produtos. Essa formação evolui com o tempo e sugere-se que o produto 2 seja formando em maior quantidade quando comparado ao produto 1. É importante ressaltar que, além da molécula de SMX, os produtos formados também estão sujeitos à degradação.

Na Figura 32 se apresentam de forma comparativa os resultados obtidos pelas duas ferramentas de monitoramento. No eixo das abscissas tem-se o tempo, em minutos, e no eixo das ordenadas a razão entre a área, em determinado tempo, pela área inicial ( $A/A_0$ ). Quando o monitoramento desta degradação (fotólise UV-A) é realizado por HPLC-DAD, observa-se que o decaimento da concentração de SMX é mantido durante o tempo monitorado, o que é completamente diferente do observado no monitoramento por espectroscopia UV-Vis.

FIGURA 32 - COMPARAÇÃO DA METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE SMX DURANTE A FOTÓLISE (UV-A) POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis E HPLC-DAD (270 nm)



Em função destes resultados, a degradação fotocatalítica de sulfametoxazol foi monitorada exclusivamente por cromatografia líquida de alta eficiência, especialmente orientada a verificar possíveis surgimentos de produtos de transformação.

Em relação aos estudos de fotocatalise heterogênea assistida por radiação UV-A, quando comparados à fotólise (Figura 33), nota-se uma redução drástica na taxa de degradação, provavelmente em razão do fotocatalisador bloquear a transmissão da radiação, diminuindo o efeito de degradação direta da molécula por fotólise. Todavia foi observada uma sistemática degradação da molécula alvo, o que implicou na diminuição do sinal cromatográfico do sulfametoxazol (Figura 34), com surgimento de produtos de

transformação mais polares (Figura 35). Na presença de radiação UV-C, nota-se o mesmo comportamento, porém com maiores taxas de degradação.

FIGURA 33 - COMPARAÇÃO DO PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO SMX (FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA) FRENTE RADIAÇÃO UV-A MONITORADO POR HPLC-DAD

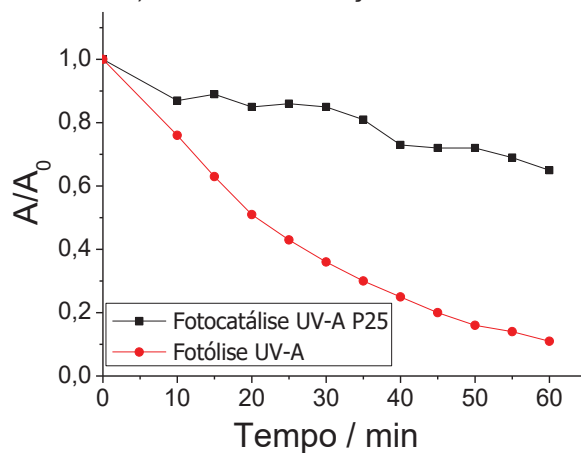


FIGURA 34 - CROMATOGRAMA DE DEGRADAÇÃO DO SMX ( $t_R = 10,7$  min) E FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO SOB RADIAÇÃO UV-A (230 nm)

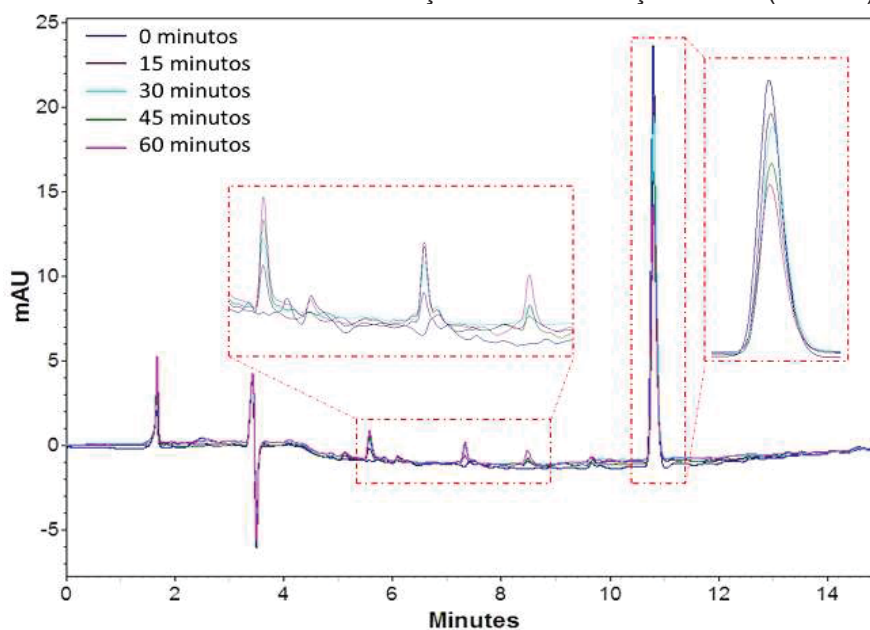
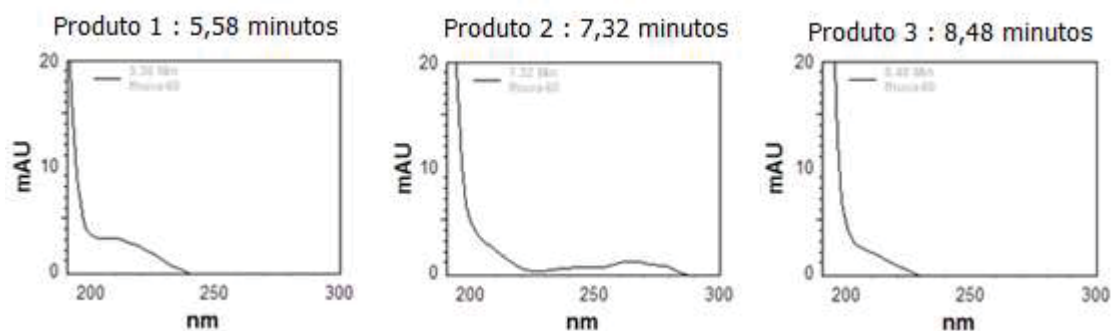


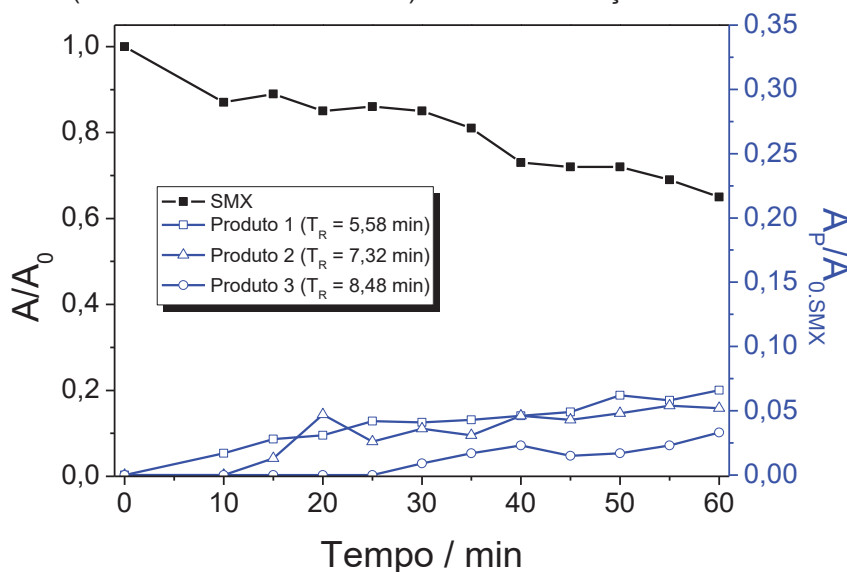
FIGURA 35 - ESPECTROS DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO OBSERVADOS NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UV-A, ORGANIZADOS POR ORDEM DE ELUIÇÃO



Comparando os tempos de retenção e os espectros dos produtos de transformação gerados na fotólise UV-A (Figura 30) e na fotocatalise UV-A (Figura 35), nota-se que os produtos de transformação 1 e 2 apresentam tempos de retenção muito parecidos, e os espectros de absorção UV-Vis iguais, o que leva a supor que são os mesmos compostos. Entretanto, o produto de transformação com  $t_R = 8,48$  min não havia sido formado antes.

Da mesma forma fez-se a relação das áreas dos produtos de transformação formados e a área inicial de SMX, o gráfico apresentado na Figura 36 representa essa relação. Quando comparado à fotólise (Figura 31), nota-se que no processo de fotocatalise UV-A o perfil de formação dos produtos é mais branda, assim como o perfil de degradação de SMX. Neste caso tanto o produto 1 como o 2 são formados de maneira muito parecida, e o produto 3 só tem sua formação identificada a partir dos 30 minutos de monitoramento. Novamente, cabe ressaltar que todas as moléculas presentes no meio reacional estão sujeitas à degradação, isto inclui molécula alvo (SMX) e produtos de transformação gerados.

FIGURA 36 – COMPARAÇÃO ENTRE FORMAÇÃO DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO EM RELAÇÃO À ÁREA INICIAL DE SMX NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE UV-A (MONITORADO EM 230 nm) E A DEGRADAÇÃO DE SMX



De acordo com estudos de Abellán et al. (2007), os produtos de transformação formados durante a degradação UV-A e UV-C são análogos, o que leva a pensar que os mecanismos de degradação também o sejam. Assim, as principais diferenças entre estes processos dizem respeito ao rendimento quântico, que é muito maior com o uso de radiação UV-C. Por este motivo, a radiação UV-C se torna inapropriada para estes estudos, além de ser altamente energética a sua fonte é exclusivamente artificial, o que foge do principal objetivo deste trabalho.

A fonte de radiação UV-A, apesar de ser mais branda que a radiação UV-C, não apresenta espectro contínuo de emissão na região visível, o que acaba limitando o uso desta lâmpada para processos sensibilizados.

### 5.3.2 Radiação UV-Vis e Vis

A fim de simular a radiação solar (UV-Vis) foi empregada uma lâmpada halógena, que, conforme observado em caracterização prévia, fornece intensa emissão na região do visível e infravermelho e baixa emissão na região UV.

Por se tratar de um sistema novo, estudos preliminares foram realizados para investigar o efeito de alguns parâmetros experimentais de relevância, utilizando-se o planejamento fatorial  $2^3$ . O principal objetivo deste planejamento não é a otimização experimental, mas sim explorar e investigar como a mudança dos níveis dos fatores e a interação entre os fatores afetam a resposta (porcentagem de degradação do sulfametoxazol). Informações sobre a fundamentação teórica de planejamento experimental, estão descritas no Anexo II.

Neste estudo foi avaliada a influência do pH da solução de sulfametoxazol, da densidade total de potência e da concentração de  $\text{TiO}_2$ . O planejamento, apresentado na Tabela 08, consistiu de 8 experimentos que foram realizados de maneira aleatória, sendo acrescido de três experimentos correspondentes ao ponto central, o que possibilitou calcular a estimativa do desvio padrão experimental ( $\sigma$ ).

TABELA 08 - PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$  UTILIZADO PARA INVESTIGAR A DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL FRENTE A EXPOSIÇÃO À LÂMPADA HALÓGENA

Experimentos	FATORES		
	pH	Densidade de potência	Conc. $\text{TiO}_2$
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0

pH → (-) = 4,0; (0) = 6,0; (+) = 8,0

Dens. → (-) =  $2,0 \text{ W m}^{-2}$ ; (0) =  $3,0 \text{ W m}^{-2}$ ; (+) =  $6,0 \text{ W m}^{-2}$

[ $\text{TiO}_2$ ] → (-) =  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; (0) =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; (+) =  $300 \text{ mg L}^{-1}$

As degradações observadas nos ensaios do planejamento fatorial são apresentadas Figura 37 e numericamente estão dispostas na Tabela 09. Vale ressaltar que a degradação foi avaliada em função da diminuição (porcentagem) da área do pico cromatográfico (270 nm) referente à molécula de sulfametoxazol, tendo sido escolhido em função da maior viabilidade experimental o ensaio com 120 minutos de tratamento.

FIGURA 37 – PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO (RESULTADOS OBTIDOS POR MEIO DO HPLC-DAD)

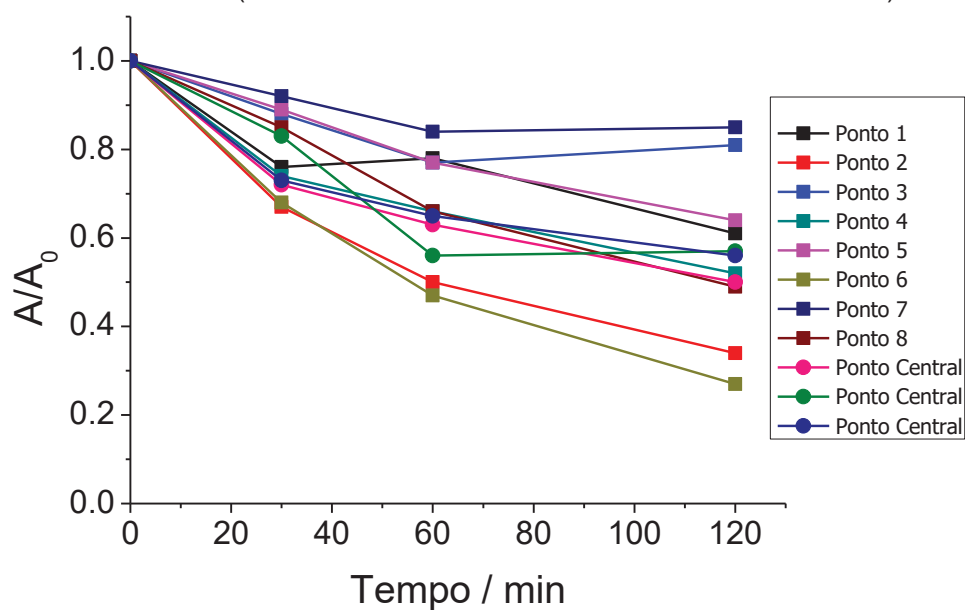


TABELA 09 - PORCENTAGEM DE DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL NOS ENSAIOS DO PLANEJAMENTO, APÓS 120 MINUTOS (RESULTADOS OBTIDOS POR HPLC-DAD)

Ensaio	% de degradação total
1	19,40
2	47,84
3	39,22
4	66,11
5	14,94
6	50,67
7	35,98
8	72,79
9	49,92
10	42,91
11	43,79

A partir destes resultados (Tabela 09) é possível calcular os efeitos dos fatores e de suas interações (Tabela 10) e, levando em consideração a estimativa do desvio padrão do ponto central ( $\sigma$ ) e o respectivo coeficiente de Student ( $t_{95\%}$ ), pode-se concluir se o efeito é significativo.

TABELA 10 - EFEITOS DE PRIMEIRA, SEGUNDA E TERCEIRA ORDEM DOS FATORES AVALIADOS NO PLANEJAMENTO  $2^3$

<b>Efeitos de primeira ordem</b>	
pH	+31,97
Dens. de potência por área	+20,23
Conc. TiO <sub>2</sub>	0,45
<b>Efeitos de segunda ordem</b>	
pH x Dens. de potência	0,117
pH x Conc. TiO <sub>2</sub>	4,30



Dens. de potência x Conc. $\text{TiO}_2$	1,27
<b><i>Efeitos de terceira ordem</i></b>	
pH x Dens. de potência. x Conc. $\text{TiO}_2$	0,65
<b><math>t_{95\%} \times \sigma</math></b>	<b>12,15</b>

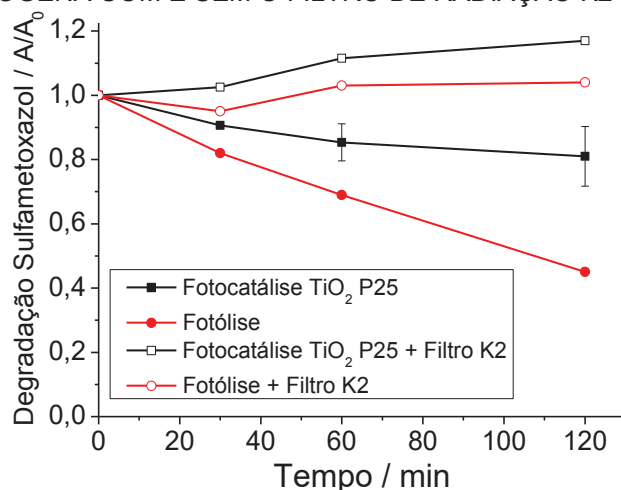
Nota-se que os fatores pH e densidade de potência apresentaram efeito significativo positivo de primeira ordem (destacado em *itálico*). Sendo assim, sugere-se que o aumento do pH de 4,0 para 8,0 tende a mudar positivamente (aumentar) a taxa de degradação de SMX, da mesma forma que o aumento da densidade de potência.

É importante ressaltar que neste planejamento só foram observados efeitos significativos de primeira ordem. Ou seja, não há interação entre os fatores avaliados, o que permite selecioná-los, dentro dos valores estudados, independentemente. Desta forma, optou-se por trabalhar em condições em que a degradação do substrato não é tão favorecida, visando uma melhor observação do efeito dos agentes sensibilizadores. Assim, os estudos de degradação fotocatalítica foram realizados com soluções aquosas de sulfametoxazol de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 4,0, menor concentração de semicondutor ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e densidade de potência intermediária ( $3,0 \text{ W m}^{-2}$  que corresponde à distância entre a lâmpada e a solução de 7,5 cm).

É importante ressaltar que, conforme observado na caracterização das lâmpadas (item 5.2 CARACTERIZAÇÕES das fontes de radiação), a lâmpada halógena tem uma intensa emissão na região do visível e do infravermelho, apresentando um máximo entre 500 e 1000 nm. Entretanto o bulbo da lâmpada é de quartzo, o que permite a passagem de radiação UV, conforme confirmado pelo radiômetro. Desta forma, em alguns testes fez-se o uso de filtro colorido a fim de trabalhar apenas com a radiação visível. Como já mencionado, o filtro adquirido é da marca Hoya e é denominado “filtro de corte” para comprimentos de onda menores que 450 nm.

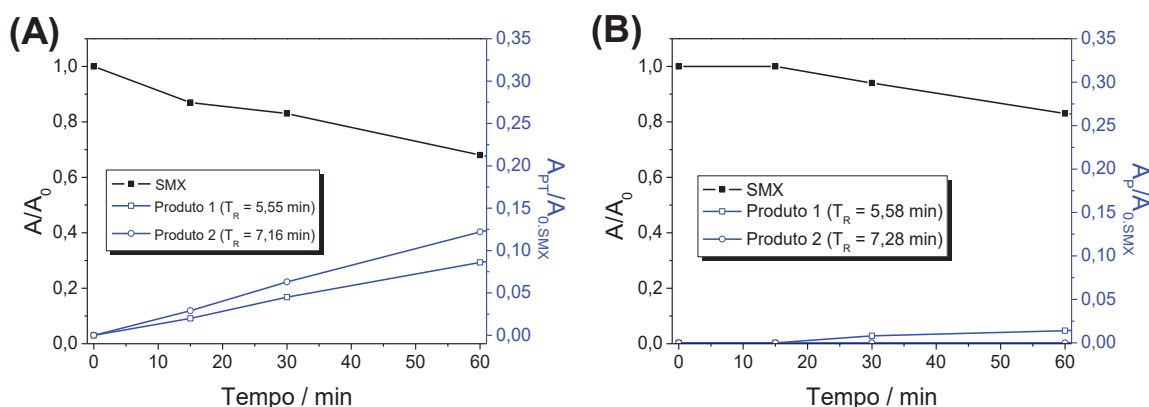
Nestas condições, a lâmpada halógena apresentou eficiente degradação do sulfametoxazol por processos de fotólise, sendo observadas remoções da ordem de 60% em tratamentos de 120 min (Figura 38). Já a degradação por fotocatalise heterogênea foi novamente menos eficiente, aproximadamente 20% em 120 min, resultado semelhante foi observado na fotólise UV-A (relatado no item 5.3.1).

FIGURA 38 - REFERÊNCIAS DE DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL PARA A LÂMPADA HALÓGENA COM E SEM O FILTRO DE RADIAÇÃO K2



Nos ensaios sem o filtro de radiação (fotólise e fotocatalise TiO<sub>2</sub> P25) foram observados a geração dos mesmos produtos de transformação ( $t_R = 5,55$  min;  $t_R = 7,16$  min) relatados anteriormente quando utilizado radiação UV-A. Também foi avaliada a formação dos produtos de transformação em razão da área inicial de SMX. Como mostrado anteriormente, a fotólise foi mais pronunciada e da mesma forma a formação de produtos de transformação também é mais evidenciada (Figura 39 (A)) quando comparado à fotocatalise heterogênea (Figura 39 (B)).

FIGURA 39 – COMPARAÇÃO ENTRE A FORMAÇÃO DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO EM RELAÇÃO À ÁREA INICIAL DE SMX NO PROCESSO DE: (A) FOTÓLISE UTILIZANDO LÂMPADA HALÓGENA; (B) FOTOCATÁLISE UTILIZANDO LÂMPADA HALÓGENA. (MONITORADO EM 230 NM)



Na presença do filtro tanto a fotocatalise heterogênea quanto à fotólise foram inibidas, o que demonstra a dependência da radiação UV na degradação do substrato selecionado. Na caracterização cromatográfica do processo de fotólise com filtro de radiação foi constatado um curioso e significativo aumento da área do pico referente ao sulfametoxazol, comportamento este não relatado na literatura. Dentre os trabalhos que

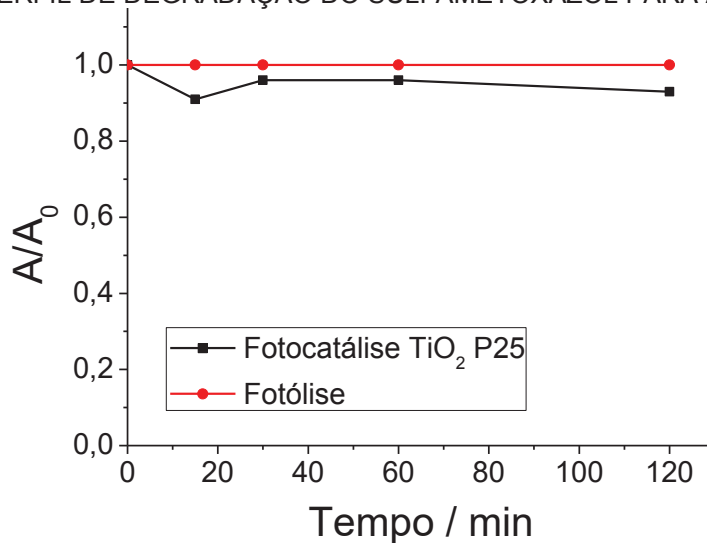
relatam a degradação do sulfametoxazol, Zhou e Moore (1994), Długosz et al. (2015) e Trovó et al. (2009) propõe que um dos produtos de transformação formados seja um isômero de tautomeria do sulfametoxazol, que se forma a partir do rearranjo estrutural provocado pela radiação, chamado de fotoisômero (Figura 40). De acordo com os autores, o produto de transformação formado é o 4-amino-N-(5-metil-2-oxazolin)benzenosulfonamida, que apresenta comprimento de onda máximo de absorção em 264 nm, muito próximo ao do sulfametoxazol (269 nm), o que poderia provocar o aumento de sinal observado na detecção por DAD.

FIGURA 40 - ESTRUTURAS DO SMX E DO FOTOISÔMERO



Utilizando as mesmas condições pré-estabelecidas pelo planejamento da lâmpada halógena, e utilizando a lâmpada LED não se observou degradação por fotólise nem por fotocatalise, o que confirma que estas lâmpadas não emitem radiação UV e dispensam a utilização de filtros de radiação. Na Figura 41 se apresentam os perfis de degradação por fotólise e fotocatalise da molécula de sulfametoxazol nos processos assistidos por lâmpada de LED.

FIGURA 41 - PERFIL DE DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL PARA A LAMPADA LED



Como mencionado inicialmente o  $\text{TiO}_2$  P25 é utilizado como fotocatalisador referência e estes ensaios iniciais serviram como uma triagem dos sistemas (lâmpada/reator) disponíveis. De acordo com os resultados mostrados anteriormente, os sistemas mais adequados para avaliar o efeito dos sensibilizadores foram:

- Lâmpada halógena (UV-Vis)
- Lâmpada halógena + filtro K2 (Vis)
- Lâmpada LED (Vis)

Por meio destes três sistemas é possível avaliar a atuação do sensibilizante no processo de fotocatalise heterogênea, seja ele mediado por radiação exclusivamente visível (lâmpada halógena + filtro K2 e lâmpada LED) ou com fração UV (lâmpada halógena).

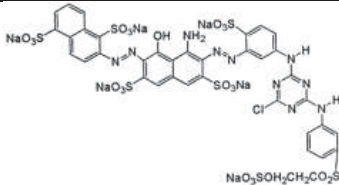
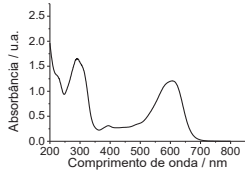
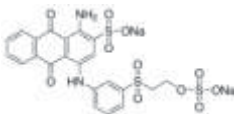
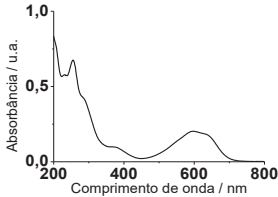
#### 5.4. DEGRADAÇÃO SENSIBILIZADA POR CORANTES

Nestes estudos foram utilizados corantes de diversas naturezas, incluindo alguns de caráter aniônico, catiônico e zwitteriônico (Tabela 11) e avaliou-se a capacidade de sensibilização destes corantes em solução e quando imobilizados em matriz polimérica e no próprio semicondutor.

É importante ressaltar que nestes estudos foram utilizados os corantes disponíveis no laboratório e que apresentavam absorção máxima do grupo cromóforo em comprimentos de onda maiores que 450 nm, visando aproveitar ao máximo a absorção quando utilizado o filtro de corte.

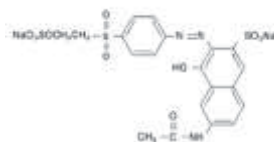
TABELA 11 - RELAÇÃO DOS CORANTES E SUAS CARACTERÍSTICAS VISANDO UTILIZÁ-LOS COMO SENSIBILIZANTES EM SOLUÇÃO

**(Continua)**

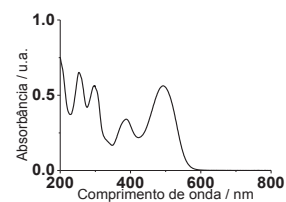
Nome	Estrutura	Massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Espectro UV-Vis ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ )
<b>ANIÔNICOS</b>			
Azul Reativo 222		1460,91	
Azul Remazol/Reativo 4		626,54	

**(Conclusão)**

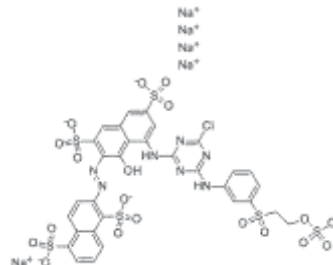
Laranja  
Reativo 16



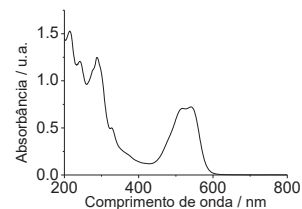
617,54



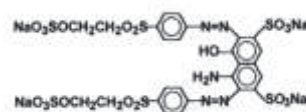
Vermelho  
Reativo 195



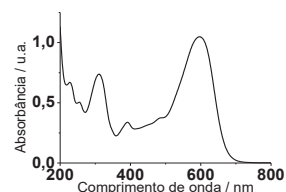
1136,32



Preto Reativo  
5

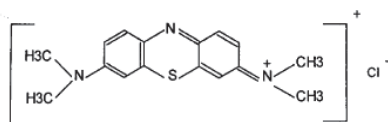


991,82

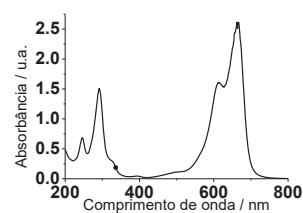


## CATIÔNICOS

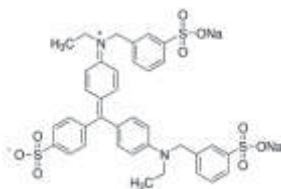
Azul De  
Metileno



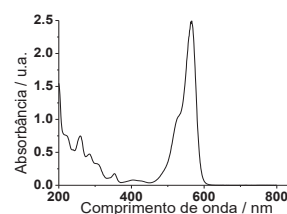
319,85



Rodamina  
B

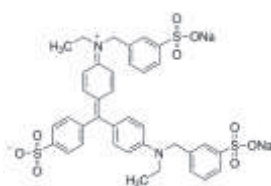


479,02

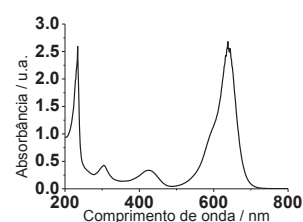


## ZWITERIÔNICO

Verde Luz



792,85



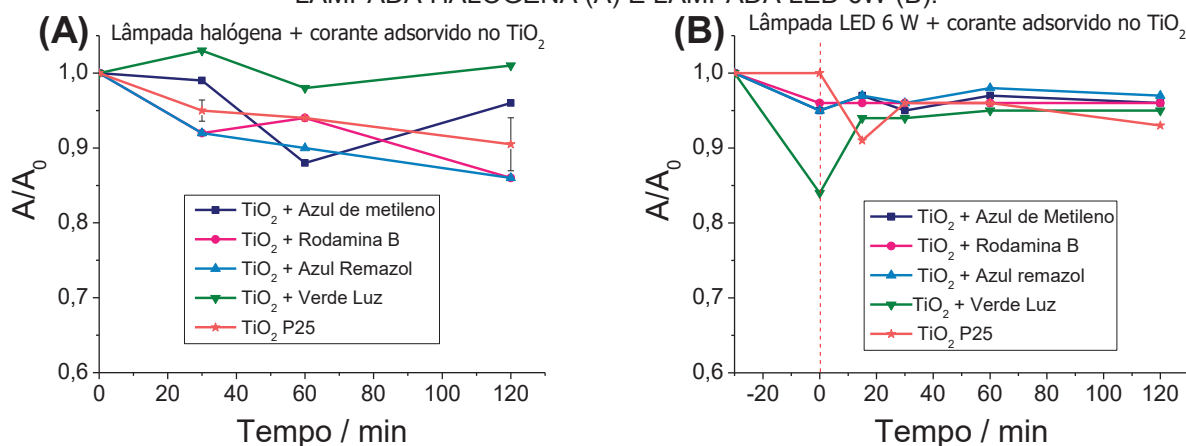
### 5.4.1 Corante adsorvido no TiO<sub>2</sub>

O estudo foi iniciado com corantes adsorvidos no fotocatalisador referência, TiO<sub>2</sub> P25, que foi facilmente obtido deixando-se o semicondutor em contato por 24 horas com os corantes em solução aquosa ( $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) sem ajuste de pH.

O processo de fotocatálise foi aplicado nas condições previamente descritas, utilizando-se a lâmpada halógena (Figura 42 (A)) e LED (Figura 42 (B)) como fonte de

radiação. Nestes ensaios foi avaliada a capacidade de sensibilização de corantes como Azul de Metileno, Rodamina B, Azul Remazol e Verde Luz, quando estes corantes estão adsorvidos na superfície do P25.

FIGURA 42 - DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL COM CORANTE ADSORVIDO AO  $\text{TiO}_2$  E LÂMPADA HALÓGENA (A) E LÂMPADA LED 6W (B).



De maneira geral, em nenhum dos sistemas (tanto com lâmpada halógena quanto com lâmpada LED), houve alteração significativa no perfil de degradação em relação ao processo mediado por  $\text{TiO}_2$  P25.

Nos processos mediados pela lâmpada LED, além da ausência de decaimento da área do pico de SMX (Figura 42 (B)), também não foi observado a formação de produtos de transformação por HPLC-DAD, sendo um indício de que realmente não houve degradação nos sistemas.

Já em relação aos ensaios assistidos pela lâmpada halógena (Figura 42 (A)), observa-se que ocorre a degradação de SMX, pois há a formação de produtos de transformação, estes com tempo de retenção e espectro UV muito similar aos mostrados anteriormente ( $t_R = 5,55$  min;  $t_R = 7,16$  min), todavia em menor intensidade (resultados não mostrados). Dentre os corantes avaliados destacam-se o Azul Remazol e a Rodamina B, porém quando comparado com a referência (marcador estrela do gráfico), não há melhora na degradação.

De maneira geral, os corantes adsorvidos no  $\text{TiO}_2$  não se mostraram promissores. Vinu et al. (2010) expõe que o efeito negativo dos corantes no processo de sensibilização pode ser por: 1) não se adsorvem na superfície do catalisador, impedindo a passagem do elétron do LUMO do corante para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  e consequentemente a geração de radicais; 2) se adsorverem fortemente ao semicondutor e acabam competindo pelos radicais gerados no processo.

#### 5.4.2 Imobilização do corante em esferas de quitosana reticuladas

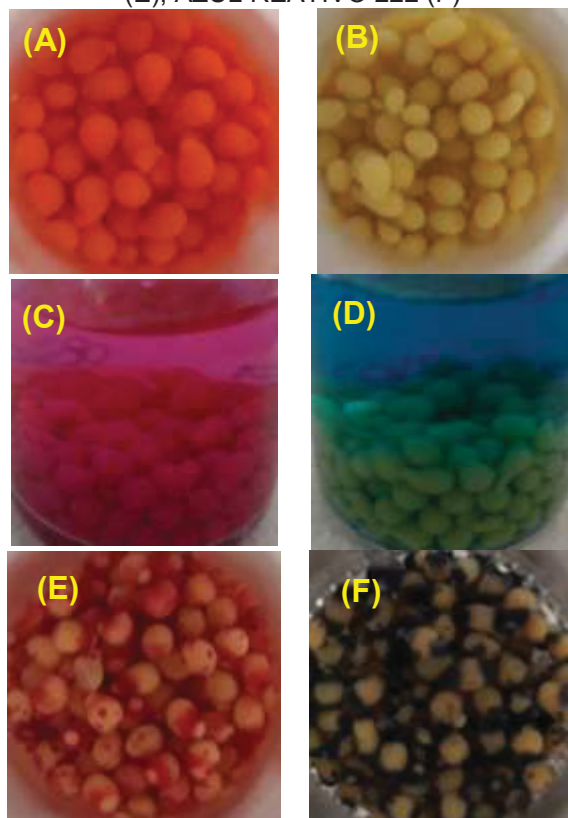
Uma alternativa foi imobilizar o corante nas esferas de quitosana, que foram preparadas conforme descrito na seção 4.4.2 Imobilização do corante em esferas de quitosana reticuladas (pag. 54.) Após a reticulação, as esferas foram colocadas em contato com a solução do corante por 24 h, sendo posteriormente lavadas abundantemente e estocadas em água deionizada sob refrigeração.

Estruturas de quitosana (esferas, filmes...) já foram bastante utilizadas para a remoção de corantes do meio aquático (CESTARI et al., 2004; CHIOU e LI, 2003; WONG et al., 2004) e de fato são eficientes, principalmente para os corantes azos. Entretanto, não há relatos de trabalhos que utilizam estruturas de quitosana como suporte para corantes a fim de promover processos sensibilizados.

O trabalho de Nawi e colaboradores (2011) mostra a eficiência fotocatalítica de camadas de quitosana com  $\text{TiO}_2$ , imobilizados em um suporte de vidro, para degradar o fenol. Os autores ainda ressaltam que, além da adsorção (que teoricamente promove uma melhor degradação), há também a diminuição da recombinação do par  $e^-/h^+$ . Adicionalmente, os autores avaliaram, por meio de um corante, a difusibilidade dos radicais hidroxila na interface das camadas da quitosana com o  $\text{TiO}_2$ , e obtiveram resultados satisfatórios.

As esferas de quitosana produzidas adsorveram muito bem o corante Laranja Reativo 16 e o Verde Luz, produzindo a coloração uniformemente em toda a extensão da esfera (Figura 43(A) e Figura 43(B)). Por outro lado, apresentaram pouca adsorção para os corantes Rodamina B e Azul de Metileno, sendo que durante o armazenamento houve a dessorção de grande parte do corante (Figura 43(C) e Figura 43(D)). Os corantes Vermelho Reativo 195 e Azul Reativo 222 foram adsorvidos de maneira parcial, e as esferas ficaram “manchadas” com os corantes (Figura 43(E) e Figura 43(F)). Já o corante Preto Reativo 5 solubilizou todas as esferas, muito provavelmente devido seu pH ser mais ácido, tendo em vista que a quitosana é solúvel em pH ácido.

FIGURA 43 - ESFERAS DE QUITOSANA COM CORANTE ADSORVIDO: LARANJA RETIVO 16 (A); VERDE LUZ (B); RODAMINA B (C); AZUL DE METILENO (D); VERMELHO REATIVO 195 (E); AZUL REATIVO 222 (F)



Kimura et al. (1999) demonstraram que o pH é determinante para a adsorção de corantes, sendo favorecida entre pH 2,0 e 6,0. De acordo com estes autores, nesta condição se favorece a interação eletrostática entre os sítios adsorventes da quitosana ( $\text{NH}_3^+$ ) e os grupos aniônicos dos corantes ( $\text{SO}_3^-$ ), o que justifica a boa adsorção dos corantes Laranja Reativo 16 e Verde Luz.

Embora os corantes Vermelho Reativo 195 e Azul Reativo 222 apresentem natureza química similar, o processo de adsorção pode ter sido dificultado pela proximidade entre o grupamento aniônico e outras estruturas catiônicas presentes na própria molécula do corante ou por impedimentos estéricos que dificultam o acesso aos grupamentos aniônicos (Figura 44).

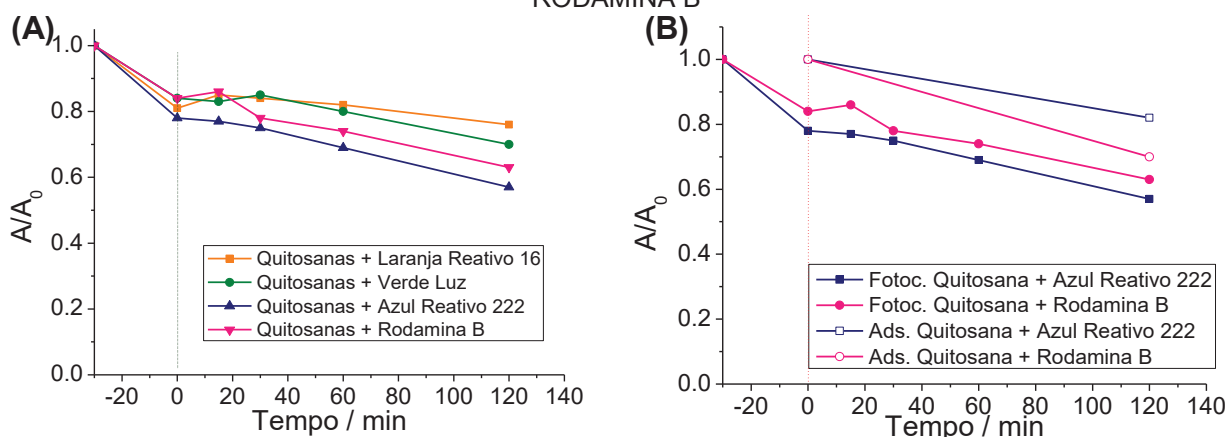




foi utilizada a lâmpada halógena associada ao filtro K2 e inclui-se uma etapa prévia de adsorção de 30 min. No gráfico da Figura 46 (A) apresentam-se os resultados referente a fotocatalise utilizando as esferas de quitosana.

No primeiro momento os resultados com os corantes Azul Reativo 222 e Rodamina B (Figura 46(A)) se destacam quando comparado aos demais corantes. Estes corantes mostraram uma maior taxa de remoção do analito em comparação aos demais corantes testados (próximo a 40% de remoção). Porém, neste caso é difícil afirmar que houve degradação, uma vez que não se observou a formação de produtos de transformação nas análises cromatográficas. Além disto, durante a etapa de adsorção de 30 minutos foi observada uma considerável taxa de adsorção do SMX nas esferas. Desta forma fizeram-se os ensaios isolados de adsorção para estes dois corantes, sendo a única diferença a ausência da radiação, e os resultados estão mostrados no gráfico da Figura 46 (B).

FIGURA 46 - (A) FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO AS ESFERAS DE QUITOSANA COM CORANTE ADSORVIDO; (B) COMPARAÇÃO ENTRE A ADSORÇÃO E A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA O CORANTE ANIÔNICO AZUL REATIVO 222 E O CATIÔNICO RODAMINA B



Para esferas de quitosana contendo o corante Rodamina B (Figura 46 (B)), nota-se que o perfil de adsorção é bastante semelhante ao perfil da fotocatalise heterogênea. Ademais não houve a formação de produtos de transformação, o que sugere que neste caso aconteceu basicamente adsorção do substrato na matriz. Em relação aos experimentos com o corante Azul Reativo 222 (Figura 46 (B)), aparentemente há uma distinção entre a taxa de adsorção e o perfil de fotocatalise, porém não se pode assegurar que houve degradação.

Uma alternativa para a imobilização dos corantes em esferas de quitosana é a coagulação das esferas em uma solução alcalina dos corantes Azul Reativo 222 e Rodamina B. Adicionalmente fez-se a suspensão do  $\text{TiO}_2$  P25 nesta solução, a fim de imobilizar o semicondutor na estrutura polimérica da quitosana e só posteriormente foi

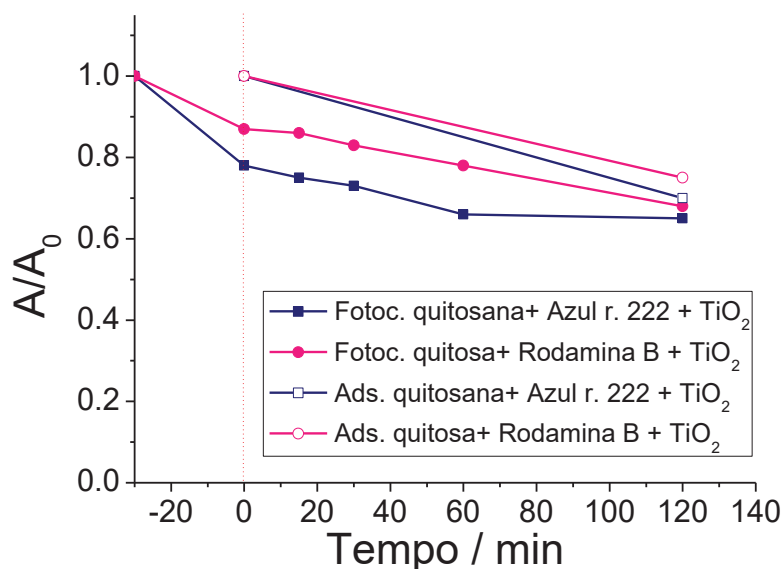
feita a reticulação. Na Figura 47 nota-se que houve uma boa adsorção dos corantes, sendo que para Rodamina B não houve dessorção após a reticulação, e o Azul Reativo 222 mostrou uma completa e homogênea adsorção.

FIGURA 47 - ESFERAS DE QUITOSANA COM CORANTE E  $\text{TiO}_2$  ADSORVIDAS EM ETAPA PRÉVIA DA RETICULAÇÃO. AZUL REATIVO 222(A) E RODAMINA B (B)



Procedeu-se para a fotocatalise heterogênea utilizando 0,2000 g de esferas de quitosana contendo o corante e o  $\text{TiO}_2$ , utilizando-se também a lâmpada halógena associada com o filtro de radiação K2. As taxas de degradação com os dois corantes foram muito similares à taxa de adsorção observada em um estudo paralelo (Figura 48). Dessa forma não foi observada degradação significativa do substrato.

FIGURA 48 - COMPARAÇÃO ENTRE A ADSORÇÃO E A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA AS ESFERAS DE QUITONASA COM O CORANTE AZUL REATIVO 222 /RODAMINA B E O  $\text{TiO}_2$  ADSORVIDOS ANTES DA ETAPA DE RETICULAÇÃO.



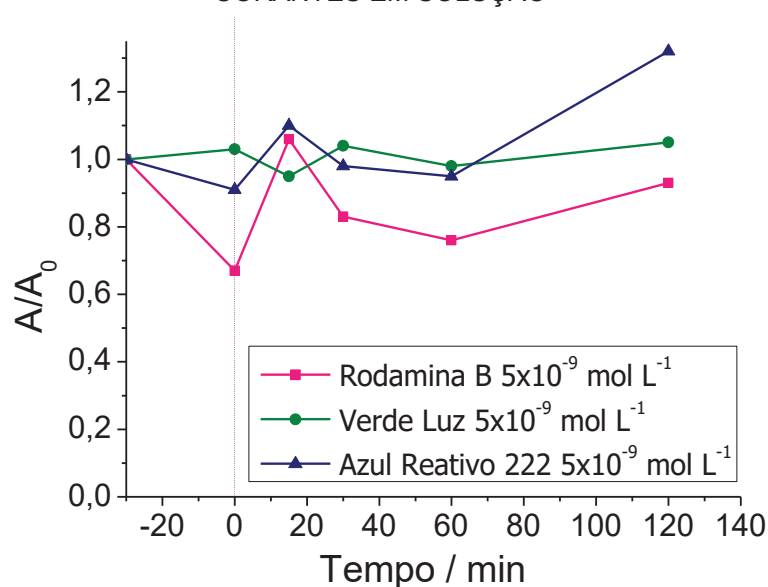
Em virtude dos fatos mencionados, a utilização de matriz polimérica de quitosana para imobilização de corantes não foi considerada satisfatória. Nestes

experimentos o fenômeno de adsorção se mescla com a possível degradação gerada pelo sistema sensibilizado. Nota-se que de fato há a diminuição do pico referente a SMX, porém não se pode afirmar qual fenômeno está regendo esta diminuição.

#### 5.4.3 Estudos com corante em solução

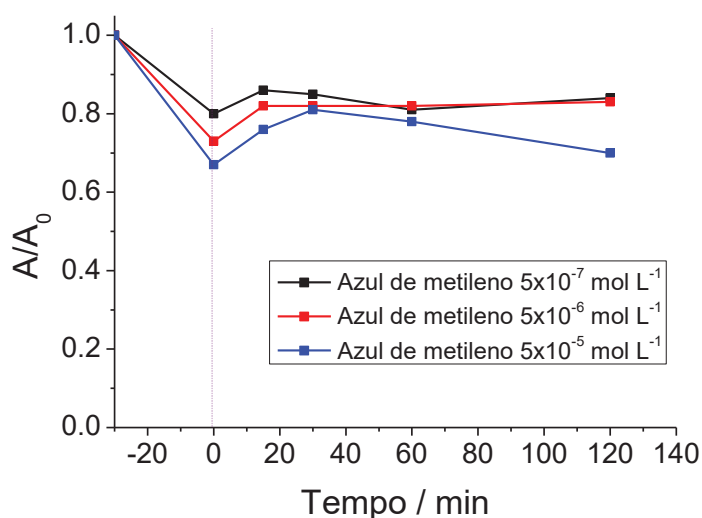
Por fim, os corantes foram avaliados em solução, utilizando-se baixas concentrações e aplicando-se a fotocatalise na presença de radiação proveniente da lâmpada halógena associada ao filtro K2. De acordo com o perfil mostrado na Figura 49, nenhum dos corantes propiciou degradação. Além da ausência de degradação foi observado um comportamento atípico, onde a concentração de SMX ora diminui ora aumenta.

FIGURA 49 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO COMO SENSIBILIZADOR OS CORANTES EM SOLUÇÃO



Assim, aumentou-se a concentração consideravelmente e utilizou-se o azul de metileno, um corante empregado amplamente na literatura como modelo de substrato para degradação (HOUAUS, *et al*, 2001; SOLTANI *et al*, 2012; LEE e CHEN, 2014; LIU *et al*, 2016). Porém, ainda assim não houve melhora na taxa de degradação (Figura 50).

FIGURA 50 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO, DIRETAMENTE NA SOLUÇÃO, COMO SENSIBILIZADOR O AZUL DE METILENO EM TRÊS CONCENTRAÇÕES DISTINTAS



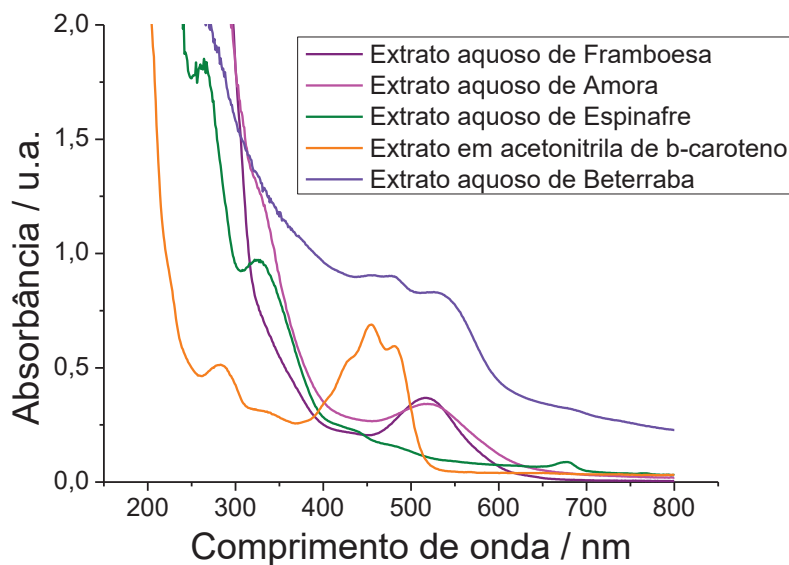
Embora muitos trabalhos explorem a fotosensibilização por corantes, admitindo o favorecimento da geração de ânion radical superóxido, os resultados aqui observados sugerem uma baixa eficiência de degradação da associação  $\text{TiO}_2$ /corantes em processos assistidos por radiação visível.

## 5.5 DEGRADAÇÃO SENSIBILIZADA POR PIGMENTOS NATURAIS

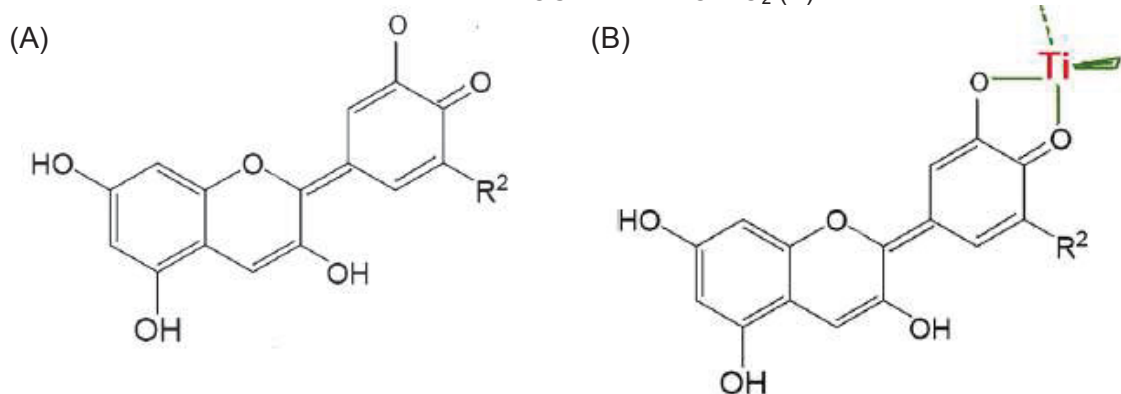
A extração de antocianinas foi realizada de amora, framboesa e beterraba, vegetais que contêm misturas destas espécies, as quais são responsáveis pela típica coloração roxo-avermelhado. Da mesma forma, fez-se a extração de clorofila de folhas de espinafre, composto que confere a cor verde às folhas dos vegetais, apresentando absorção na região do vermelho, azul e violeta (LUDIN et al., 2014; SHALINI et al., 2015; ZYOUN et al., 2011). O  $\beta$ -caroteno utilizado foi obtido comercialmente, e não precisou de extração.

Na Figura 51 se apresenta o espectro da solução aquosa extraída e diluída 10 vezes. Nota-se que o espectro de absorção da framboesa e da amora é muito semelhante, com uma intensidade máxima em aproximadamente 520 nm. O espectro da beterraba apresenta maior absorção em toda a região, porém também apresenta “ombros” neste mesmo comprimento de onda (480 e 540 nm). Por outro lado, o espectro da clorofila apresenta um máximo por volta de 670 nm. E por fim o espectro do  $\beta$ -caroteno que é em acetonitrila, pois o mesmo não era solúvel em água, apresenta dois máximos na região visível, em 445 e 480 nm.

FIGURA 51 - ESPECTRO UV-Vis DOS EXTRATOS OBTIDOS

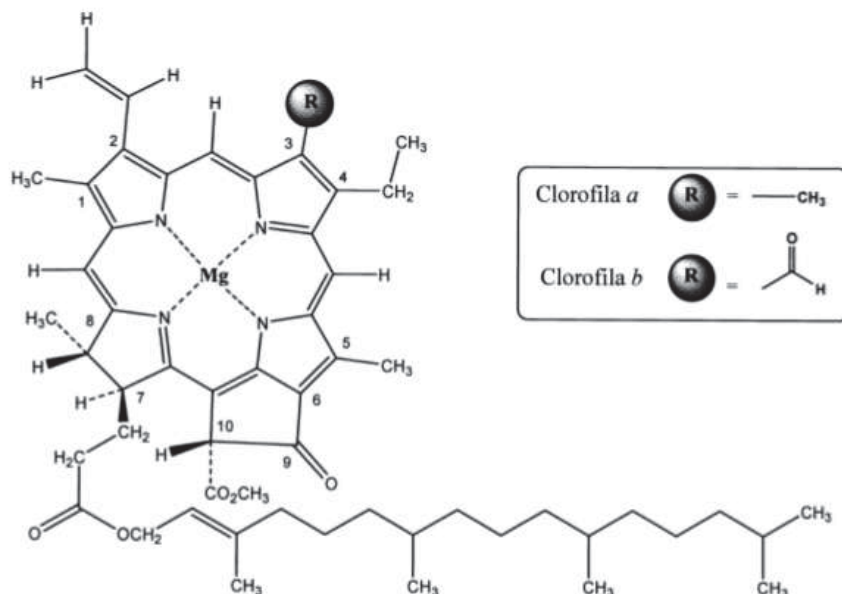


As antocianinas apresentam estruturas aromáticas conjugadas (dois anéis) com substituições oxigenadas, onde estão presentes grupos álcoois, éteres, ésteres e cetonas, o que favorece a ligação com o  $\text{TiO}_2$  (Figura 52). Da mesma forma, a clorofila apresenta em sua estrutura grupos oxigenados e disponíveis para serem ligados ao  $\text{TiO}_2$  (Figura 53). Diferentemente, o  $\beta$ -caroteno não apresenta essas funções orgânicas (Figura 54).

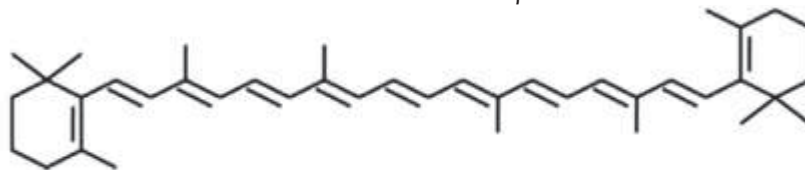
FIGURA 52 - ESTRUTURA GENÉRICA DAS ANTOCIANINAS (A); POSSÍVEL ANCORAGEM ENTRE A ANTOCIANINA E O  $\text{TiO}_2$  (B)

Fonte: Zyoud et al., (2011)

FIGURA 53 - ESTRUTURA DA CLOROFILA



FONTE: Streit et al., (2005)

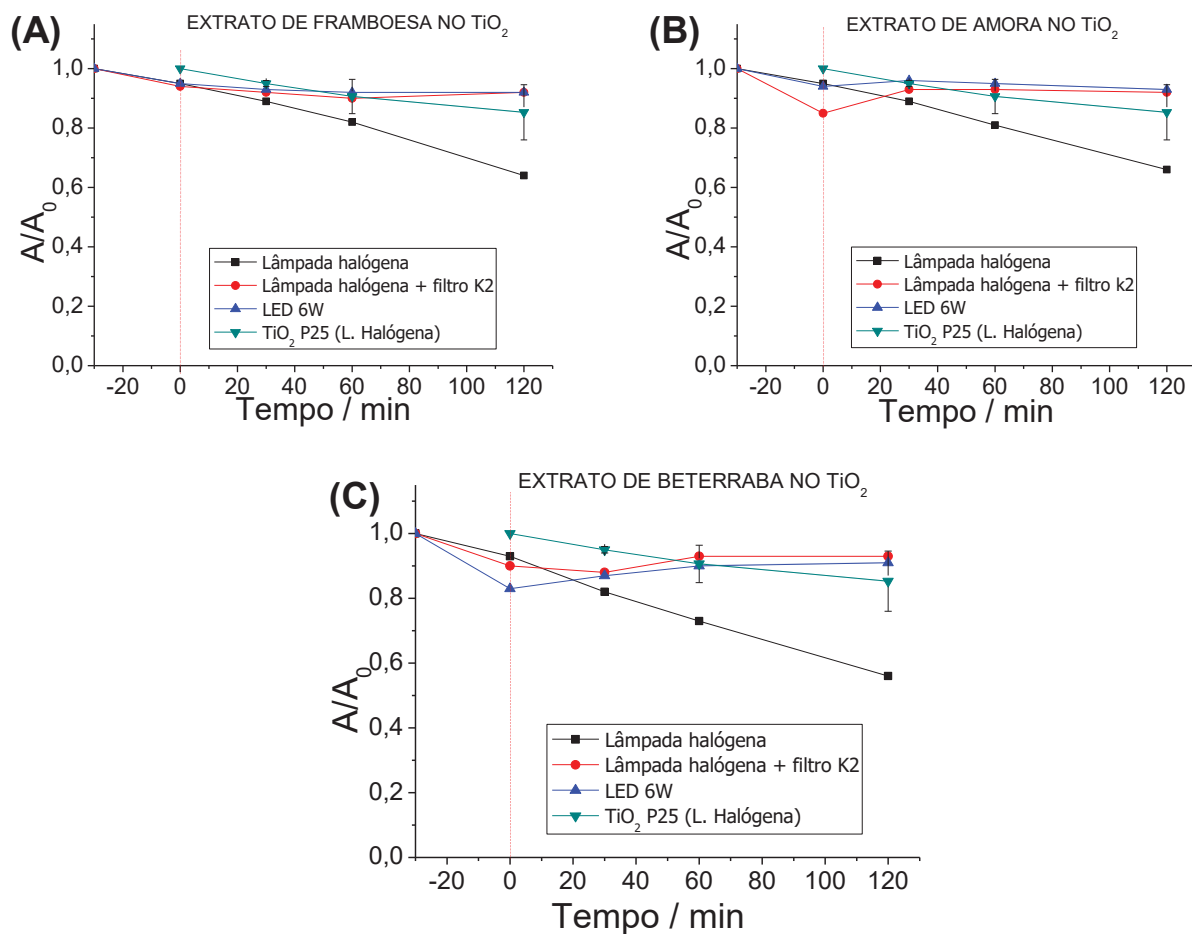
FIGURA 54 - ESTRUTURA DO  $\beta$ -CAROTENO

FONTE: SHALINI et al., 2015

Avaliou-se a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio com os pigmentos adsorvidos (extratos em etanol). Na Figura 55 são apresentados os gráficos referentes a degradação do sulfametoxazol com o  $\text{TiO}_2$  P25 modificado com os extratos naturais de framboesa (Figura 55(A)), amora (Figura 55(B)) e beterraba (Figura 55(C)). Para comparação, apresenta-se também a degradação propiciada pelo fotocatalisador de referência.

Observa-se uma significativa melhora na taxa de degradação quando utilizado o  $\text{TiO}_2$  modificado com as antocianinas, quando em comparação à referência. Porém essa melhora só é observada quando há a incidência de radiação ultravioleta no sistema (lâmpada halógena). Com a utilização, exclusivamente, de radiação visível (lâmpada halógena acoplada ao filtro K2 e LED) em todos os casos constata-se que não há degradação significava.

FIGURA 55 - GRÁFICOS DE DEGRADAÇÃO UTILIZANDO O  $\text{TiO}_2$  COM EXTRATO DE FRAMBOESA ADSORVIDO (A);  $\text{TiO}_2$  COM EXTRATO DE AMORA ADSORVIDO (B); E  $\text{TiO}_2$  COM EXTRATO DE BETERRABA ADSORVIDO (C)

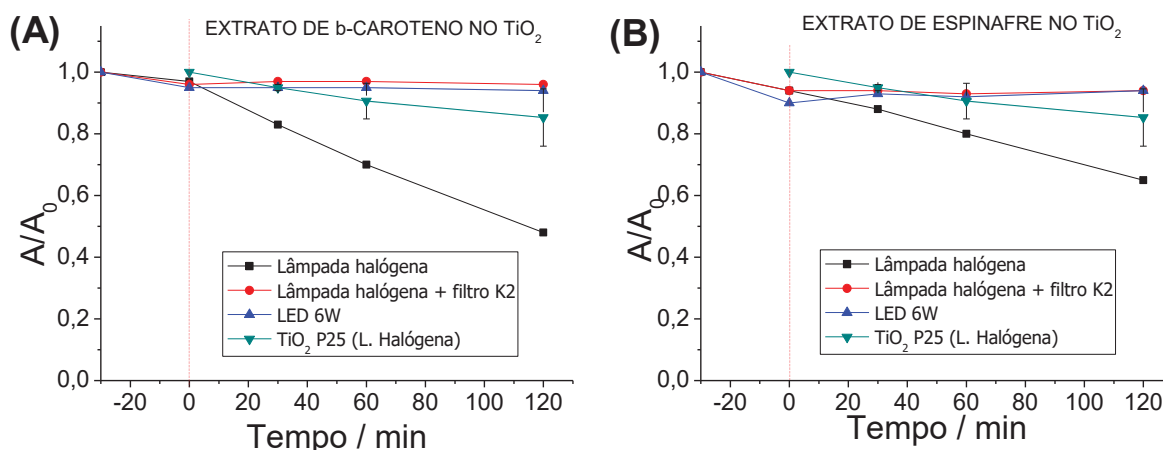


Zyoud e colaboradores (2011) também relatam uma boa eficiência do  $\text{TiO}_2$ /antocianina na degradação de corante, neste caso avaliaram a taxa de degradação em relação ao carbono orgânico total, os autores também utilizaram uma lâmpada halógena a fim de simular a radiação solar.

Quando empregado o  $\text{TiO}_2$  modificado com clorofila e  $\beta$ -caroteno, resultados semelhantes foram observados (Figura 56), melhoria na degradação sob radiação UV-Vis e ausência de degradação sob radiação visível.



FIGURA 56 - GRÁFICOS DE DEGRADAÇÃO UTILIZANDO O  $\text{TiO}_2$  COM EXTRATO DE  $\beta$ -CAROTENO ADSORVIDO (A);  $\text{TiO}_2$  COM EXTRATO DE ESPINAFRE ADSORVIDO (B)

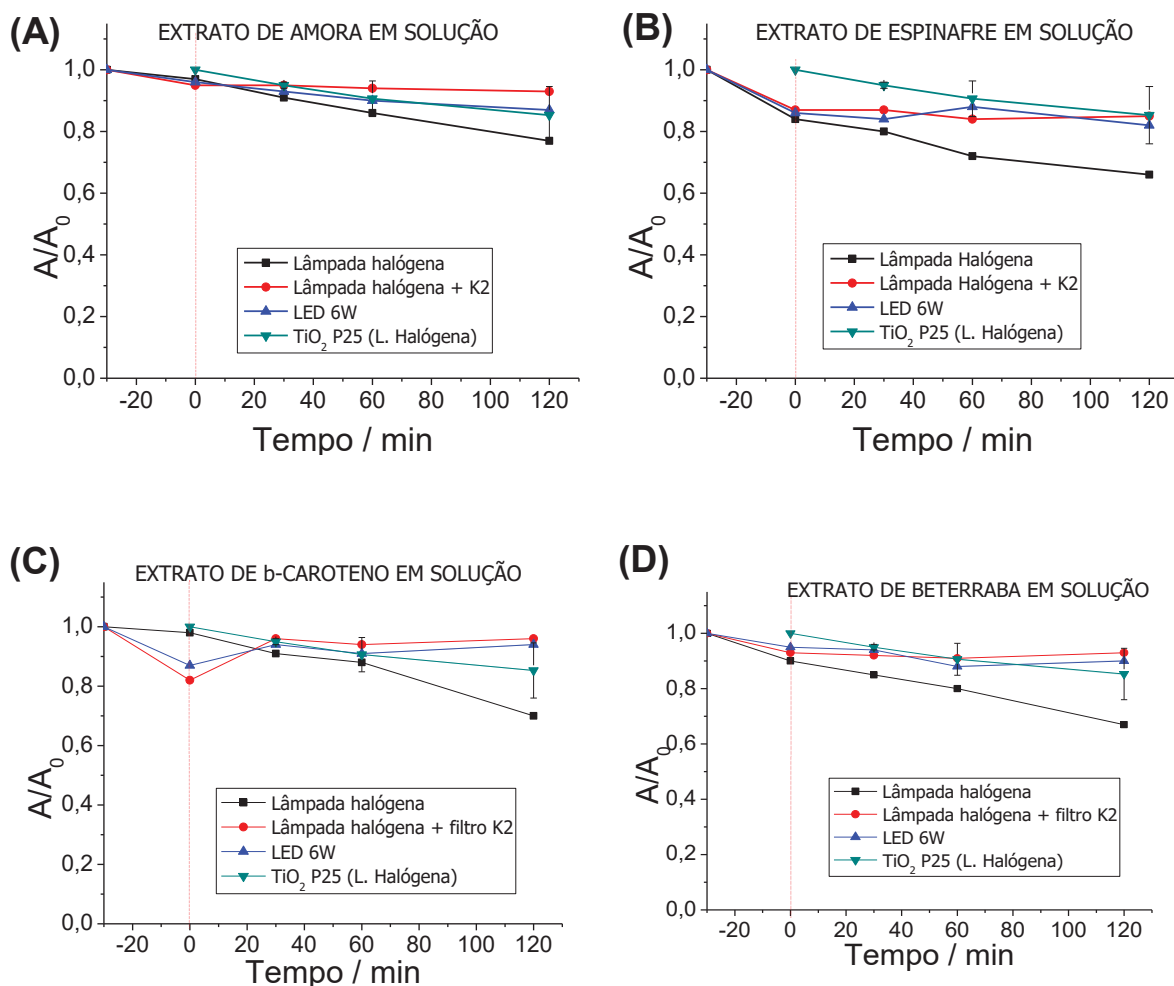


De maneira geral apenas sob radiação UV-Vis houve degradação do substrato, e nestas condições, nota-se que a presença de antocianinas e clorofila, a degradação de SMX é de 35% para clorofila e antocianinas extraídas de amora e framboesa, e 45% para a extração de beterraba. Já no caso do  $\beta$ -caroteno, foi observado um aumento mais significativo, degradando em aproximadamente 55%. E como referência tem-se o ensaio com o P25, que apresentou apenas 15% de degradação.

Adicionalmente foi avaliado também o perfil de degradação do substrato quando o extrato era adicionado à solução de sulfametoxazol. Sendo assim, foi preparada solução de sulfametoxazol em pH 4,0 e para cada 100 mL adicionaram-se 3 mL do extrato aquoso bruto, esse procedimento foi feito para o extrato de amora e de espinafre. Na Figura 57 tem-se o perfil de degradação com o extrato de amora em solução (Figura 57(A)), com o extrato de espinafre (Figura 57 (B)), com o  $\beta$ -caroteno (Figura 57(C)) e extrato de beterraba (Figura 57 (D)).

De maneira geral a presença dos sensibilizadores na solução não favoreceu a degradação de SMX. O extrato de amora não evidenciou nenhum resultado significativo (levando em conta a barra do desvio experimental), enquanto que os demais apresentaram discreto aumento na taxa de degradação. Entretanto novamente isso só foi observado na presença de radiação UV.

FIGURA 57 - GRÁFICOS DE DEGRADAÇÃO DO SMX UTILIZANDO O  $\text{TiO}_2$  P25 COM SENSIBILIZANTES EM SOLUÇÃO: (A) EXTRATO DE AMORA; (B) EXTRATO DE ESPINAFRE; (C)  $\beta$ -CAROTENO E (D) EXTRATO DE BETERRABA



Resumidamente, em todos os ensaios realizados na presença de pigmentos naturais, sejam eles em solução ou adsorvidos no semiconductor, não houve atividade fotocatalítica expressiva em condições onde apenas a radiação visível era fornecida ao sistema.

## 5.6 DEGRADAÇÃO SENSIBILIZADA POR NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNPs)

### 5.6.1 Caracterização $\text{TiO}_2$ -AgNPs

O  $\text{TiO}_2$  foi modificado com diversas proporções de prata. Em razão de  $\text{Ag}^+$  residual não ter sido detectada (adição de íons  $\text{Cl}^-$ ) após o processo de fotoredução, estima-se que referidas proporções correspondam a 2,5%, 4,0%, 5,0%, 7,5%, 10%,

12,5% e 20%. A concentração da maior proporção (33,3%) não pode ser garantida, em razão da detecção de  $\text{Ag}^+$  residual.

Desta forma, a fotorredução da prata no  $\text{TiO}_2$  foi considerada rápida, satisfatória e reprodutível, permitindo a deposição de prata metálica na superfície do  $\text{TiO}_2$ , tal como evidenciado nas imagens apresentadas na Figura 58. Como observado nesta figura, a cor do material muda com o aumento da concentração de prata, o que é coerente com os resultados de Kawahara e colaboradores (2005), Ohko e colaboradores (2003) e Ramos (2012), que relatam a formação de um material cinza-amarronzado (*brownish-grey*).

FIGURA 58 -  $\text{TiO}_2$  MODIFICADOS COM PRATA EM DIFERENTES PROPORÇÕES (DA ESQUERDA PARA A DIREITA: 2,5% Ag; 4,0% Ag; 5,0% Ag; 7,5% Ag; 12,5% Ag; 20,0% Ag; 33,3% Ag;  $\text{TiO}_2$  P25)



Melo et al. (2012) relatam que pequenas modificações no tamanho e na forma das nanopartículas (NPs) podem alterar as propriedades físicas do material, a cor por exemplo, o que também pode alterar a sua reatividade. No caso das AgNPs essa mudança de coloração é atribuída à ressonância dos plasmons de superfícies (RPS), fenômeno que ocorre em função da ressonância entre a luz incidente e a oscilação dos elétrons de condução. Este efeito é bem descrito no trabalho de Mie<sup>8</sup> (apud ZAMARION, 2008), que usou como base os estudos sobre eletrodinâmica e as equações de James Clerk Maxwell<sup>9,10</sup> (apud ZAMARION, 2008) e posteriormente demonstrou que o trabalho de Maxwell também podia ser aplicado à nanomateriais. Esse comportamento é bem conhecido em NPs metálicas, principalmente de ouro e prata, entretanto o efeito RPS não é observado em todas as NPs, pois é necessário ter elétrons livres de condução. Adicionalmente é possível extrair informações qualitativas das bandas plasmônicas das nanopartículas de metais nobres, tais como a forma e o tamanho (AYATI et al., 2014; KELLY et al., 2003; ZAMARION, 2008).

<sup>8</sup>MIE, G.; Ann Phys, v. 25, 1908, p. 377-445.

<sup>9</sup>Classificou a luz como uma onda eletromagnética. Serviu como base do eletromagnetismo clássico.

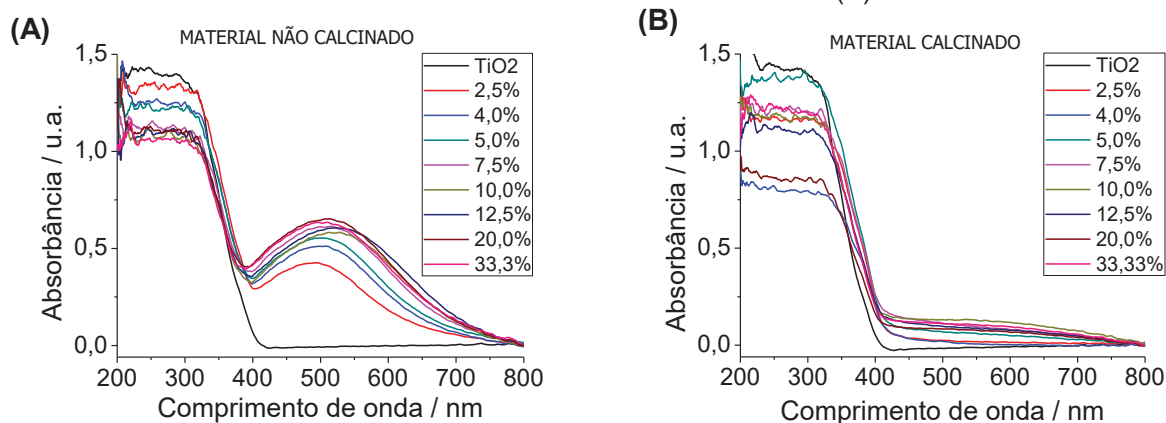
<sup>10</sup>MAXWELL, J. C.; **A treatise on electricity and magnetism**. Oxford: Clarendon Press, 1873.

Uma parcela de todos os fotocatalisadores modificados com prata foi calcinada, com uma rampa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até atingir  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e mantendo constante esta temperatura por duas horas. A temperatura de calcinação é extremamente importante, pois, como observado por Lei e colaboradores (2014), o aumento da temperatura de calcinação provoca mudanças microestruturais no material (ex. tamanho de partícula, área superficial e absorção de radiação visível), o que provoca diminuição da sua atividade fotocatalítica, além disso temperaturas elevadas favorecem a rutilação das fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$  (BICKLEY et al., 1991; HERRMANN, 1999). Na Figura 59 estão apresentados os materiais modificados com prata e calcinados a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde é possível observar a mudança de coloração, de cinza-amarronzado para branco. Essa mudança de coloração está diretamente ligada com a presença e ausência da banda plasmônica das AgNPs, conforme evidenciado pelos espectros UV-Vis por refletância difusa (DRUV-Vis) na Figura 60.

FIGURA 59 -  $\text{TiO}_2$  MODIFICADOS COM PRATA EM DIFERENTES PROPORÇÕES E CALCINADOS A  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (DA ESQUERDA PARA A DIREITA: 2,5% Ag; 4,0% Ag; 5,0% Ag; 7,5% Ag; 12,5% Ag; 20,0% Ag; 33,3% Ag;  $\text{TiO}_2$  P25)



FIGURA 60 - DRUV-Vis DOS MATERIAIS NÃO CALCINADOS (A) E DOS MATERIAIS CALCINADOS A  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  POR DUAS HORAS (B)



Nos espectros de DRUV-Vis, Figura 60, é evidente a presença da banda plasmônica bastante intensa na região de 500 nm dos fotocatalisadores que não foram calcinados (Figura 60(A)) e a diminuição desta banda nos materiais calcinados (Figura 60(B)). Em ambos os gráficos, o espectro do  $\text{TiO}_2$  P25 é mostrado (linha preta), no caso dos materiais calcinados, o semiconductor referência também foi submetido a calcinação.

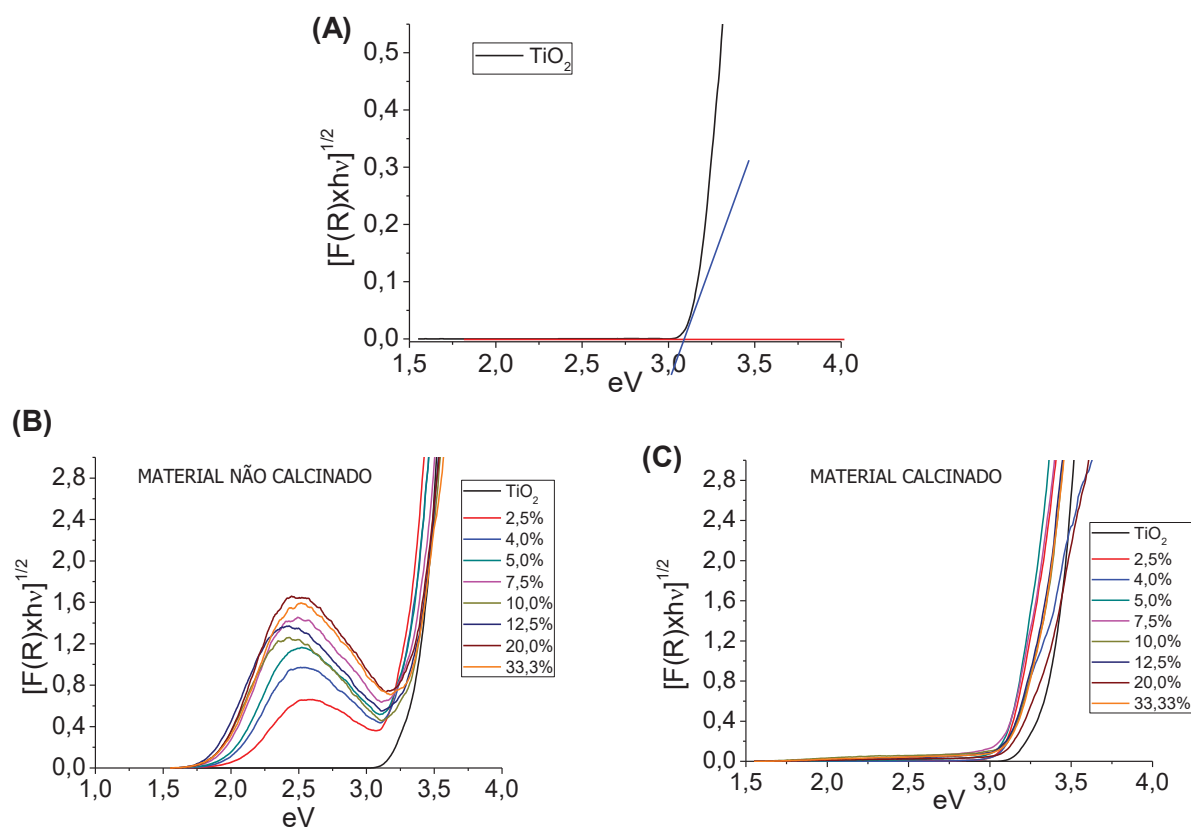
Nota-se que a banda de ressonância de plasmon de superfície é bem alargada, o que ocorre porque a densidade eletrônica não oscila de forma homogênea, ou seja, diferentes densidades eletrônicas são excitadas em diferentes frequências (SANTOS et al., 2016). Nota-se que nos trabalhos de Ansari et al. (2015), Iancu et al. (2013), Lei et al. (2014), Rupa et al. (2007) e Tunc (2014), que também modificaram o  $\text{TiO}_2$  com AgNPs, há a presença da banda plasmônica na mesma região dos espectros da Figura 60(A).

Uma maneira clássica de estimar o *band gap* –  $E_g$  de materiais é convertendo os dados de reflectância em coeficiente de absorbância  $F(R_\infty)$ , e extrapolar a região linear do gráfico (linha em vermelho) e a região inclinada (linha em azul) sendo o  $E_g$  o ponto de intersecção entre as duas linhas extrapoladas, conforme demonstrado na Figura 61 (A) para o  $\text{TiO}_2$  não calcinado (LIN et al., 2006; NOWAK et al., 2009).

Adicionalmente, vale ressaltar que o modo de estimativa do  $E_g$  é subjetivo, pois, como mostrado por Nowak e colaboradores (2009) há pelo menos onze formas diferentes de calcular o *band gap* óptico do material, e que dependendo da metodologia adotada os valores podem variar até 0,5 eV, uma variação considerada alta, em termos energéticos, e que corresponde a uma variação de aproximadamente 40 nm.

A partir dos gráficos apresentados na Figura 61(B) e Figura 61(C) foi estimado o  $E_g$  de cada material. Os resultados apresentados na Tabela 12 referem-se aos materiais não calcinados, e na Tabela 13 estão relacionados o *band gap* para os materiais calcinados. Os valores obtidos para o  $\text{TiO}_2$  P25, 3,12 eV (não calcinado) e 3,10 eV (calcinado) são coerentes com os antecedentes da literatura (ALI et al., 2018; AUGUGLIARO et al., 2012; CHONG et al., 2010; HU et al., 2007; KAVITHA e DEVI, 2014; LEI et al., 2014; LIU et al., 2015; MALATO et al., 2009; PAN et al., 2013; PELAEZ et al., 2012; RAJESHWAR, 1995; SEERY et al., 2007).

FIGURA 61 - (A) EXEMPLO DE COMO FOI ESTIMADO O *BAND GAP* DOS MATERIAIS; (B) PERFIL DOS COEFICIENTES DE ABSORÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS COM PRATA E QUE NÃO FORAM CALCINADOS E (C) DOS MATERIAIS CALCINADOS



Observa-se que nos materiais que não foram calcinados (Figura 61(B)) há a presença de uma intensa banda referente à ressonância plasmônica das AgNPs, indicando que menores energias são suficientes para ativar o semiconductor. Conforme evidenciado na Tabela 12 esses fotocatalisadores são ativados por maiores comprimentos de onda, ou seja, absorvem mais na região visível no espectro.

TABELA 12 - *BAND GAP* ESTIMADO PARA OS MATERIAIS MODIFICADOS COM AgNPs NÃO CALCINADOS

	<i>Band Gap</i>	Comprimento de onda de ativação (nm)
$\text{TiO}_2$ P25	3,10 eV	400
$\text{TiO}_2 + 2,5\% \text{Ag}^0$	2,02 eV	613
$\text{TiO}_2 + 4,0\% \text{Ag}^0$	1,94 eV	639
$\text{TiO}_2 + 5,0\% \text{Ag}^0$	1,96 eV	632
$\text{TiO}_2 + 7,5\% \text{Ag}^0$	1,87 eV	663
$\text{TiO}_2 + 10,0\% \text{Ag}^0$	1,85 eV	670
$\text{TiO}_2 + 12,5\% \text{Ag}^0$	1,80 eV	668
$\text{TiO}_2 + 20,0\% \text{Ag}^0$	1,90 eV	652

Da mesma forma, o valor medido do *band gap* para os fotocatalisadores calcinados (Tabela 13) está de acordo com os valores encontrados na literatura, que são usualmente da ordem de 2,8 eV, valores inferiores ao semicondutor referência P25, 3,12 eV (IANCU et al., 2013; LEI et al., 2014; LIU et al., 2015; LÓPEZ ORTIZ et al., 2015; NG et al., 2016; RAMOS et al., 2015; YIN et al., 2016). Entretanto pequenas variações do valor do *band gap* podem ocorrer em função de diferenças no tamanho e formato das partículas de prata depositadas.

TABELA 13 - *BAND GAP* ESTIMADO PARA OS MATERIAIS MODIFICADOS COM AgNPs CALCINADOS

	<i>Band Gap</i>	Comprimento de onda de ativação
TiO <sub>2</sub> P25	3,12 eV	397
TiO <sub>2</sub> + 2,5% Ag <sup>0</sup>	2,96 eV	418
TiO <sub>2</sub> + 4,0% Ag <sup>0</sup>	2,89 eV	429
TiO <sub>2</sub> + 5,0% Ag <sup>0</sup>	2,90 eV	427
TiO <sub>2</sub> + 7,5% Ag <sup>0</sup>	2,89 eV	429
TiO <sub>2</sub> + 10,0% Ag <sup>0</sup>	2,88 eV	430
TiO <sub>2</sub> + 12,5% Ag <sup>0</sup>	2,88 eV	430
TiO <sub>2</sub> + 20,0% Ag <sup>0</sup>	2,92 eV	424

De maneira geral, nota-se que os materiais obtidos apresentam *band gap* menor que o do TiO<sub>2</sub> P25, o que sugere que esses materiais são ativados por comprimentos de onda maiores, tendendo para a absorção na região do visível (menor energia), em comparação à referência. Resumidamente, maiores valores de *band gap* indicam que é necessária a incidência de um comprimento de onda mais energético (mais próximo ao UV) para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução, o que, em outras palavras, implica em um maior gasto energético para a ativação do fotocatalisador.

A caracterização destes materiais também foi realizada por difratometria de raios-X (DRX), técnica que permite a identificação das principais fases cristalinas. Na Figura 62 apresenta-se o difratograma do fotocatalisador de referência (P25) e do material contendo 10% de Ag, calcinado e não calcinado. As fases cristalinas de anatase, rutilo e a Ag estão indicadas na figura, respectivamente por **A**, **R** e **\***.

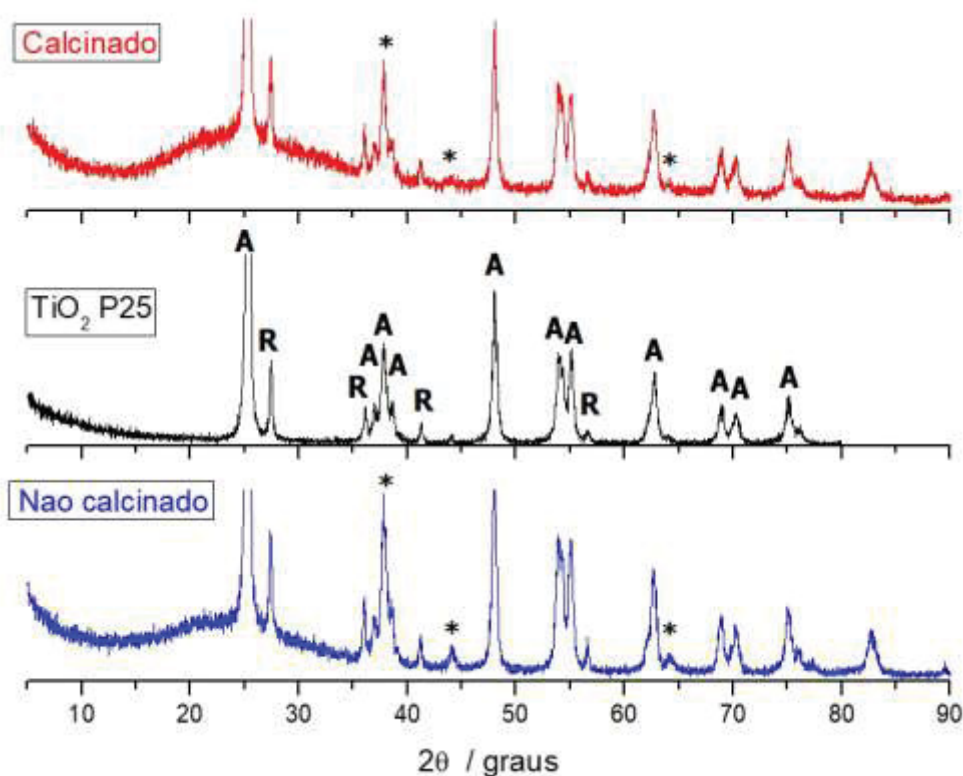
Ao comparar o difratograma do fotocatalisador referência (linha preta) com os materiais modificados com prata, nota-se que os picos referentes à anatase (**A**) e ao rutilo (**R**) foram preservados, inclusive sem nenhum tipo de deslocamento. Segundo Ansari et al. (2015) e Lee e Chen (2014), trata-se de um indício de que a modificação



com prata se deu na superfície do dióxido de titânio, sem alterar a sua estrutura cristalina característica, da qual depende a fotoatividade do semiconductor.

Foram identificadas as fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  e da prata, com base nos trabalhos de Ansari et al. (2015), He et al. (2010), Lee e Chen (2014), Lei et al. (2014), Okumu et al. (2005), Rosa (2014) e Xu et al. (2015). Em relação ao  $\text{TiO}_2$ , a presença de cristais na forma rutilo (**R**) é observada nos picos em  $27,44^\circ$  (110),  $36,15^\circ$  (101),  $41,36^\circ$  (111) e  $56,55^\circ$  (211), e anatase (**A**) em  $25,24^\circ$  (101),  $37,67^\circ$  (004),  $38,60^\circ$  (112),  $48,09^\circ$  (200),  $53,87^\circ$  (105),  $55,00^\circ$  (211),  $62,62^\circ$  (204),  $68,92^\circ$  (116),  $70,22^\circ$  (220) e  $75,09^\circ$  (215). Os picos referentes à prata (\*) são em aproximadamente  $38,10^\circ$ ,  $44,02^\circ$  e  $64,26^\circ$ , que correspondem aos planos do cubo de face centrada (111), (200) e (220), respectivamente, indicando que a prata adicionada ao semiconductor está na forma de prata metálica, desafortunadamente o primeiro pico da prata coincide com o da anatase.

FIGURA 62 - DIFRATOGRAMAS DE RAO X PARA O FOTOCATALISADOR REFERÊNCIA –  $\text{TiO}_2$  P25 E OS FOTOCATALISADORES CONTENDO 10% DE Ag: EM VERMELHO (MATERIAL CALCINADO) E EM AZUL (MATERIAL NÃO CALCINADO).



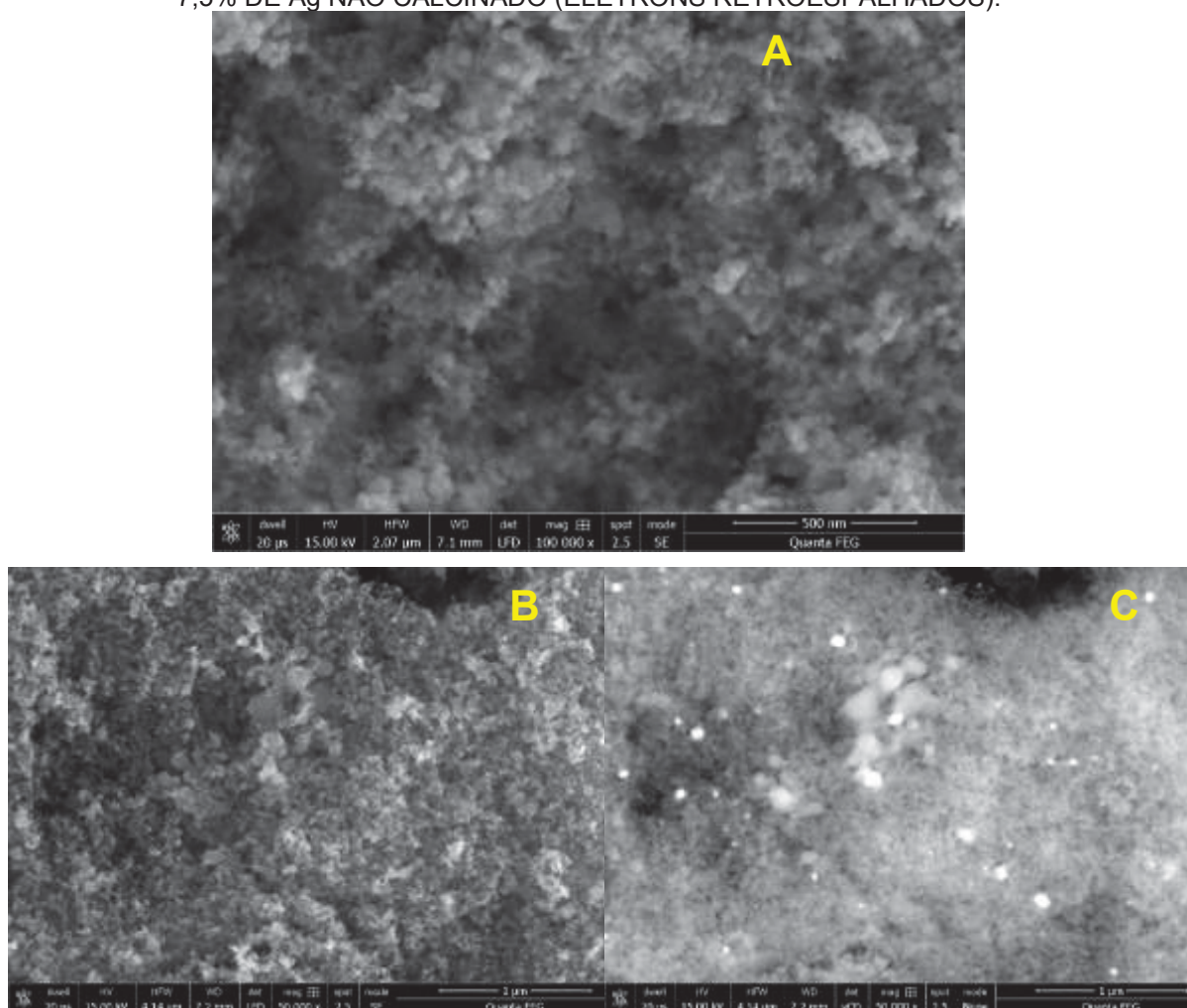
Os picos referentes à prata estão com intensidade muito baixa em relação à anatase e rutilo, esse mesmo comportamento também pode ser observado nos trabalhos de Ansari et al. (2015), Elsellami et al. (2017), Lei et al. (2014), López Ortiz et al. (2015), Seery et al. (2007), Wang et al. (2008) e Wang et al. (2014). Caracterizações adicionais foram feitas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), técnica que permite



caracterizar a morfologia dos materiais (Figura 63), a qual também influencia a sua atividade fotocatalítica.

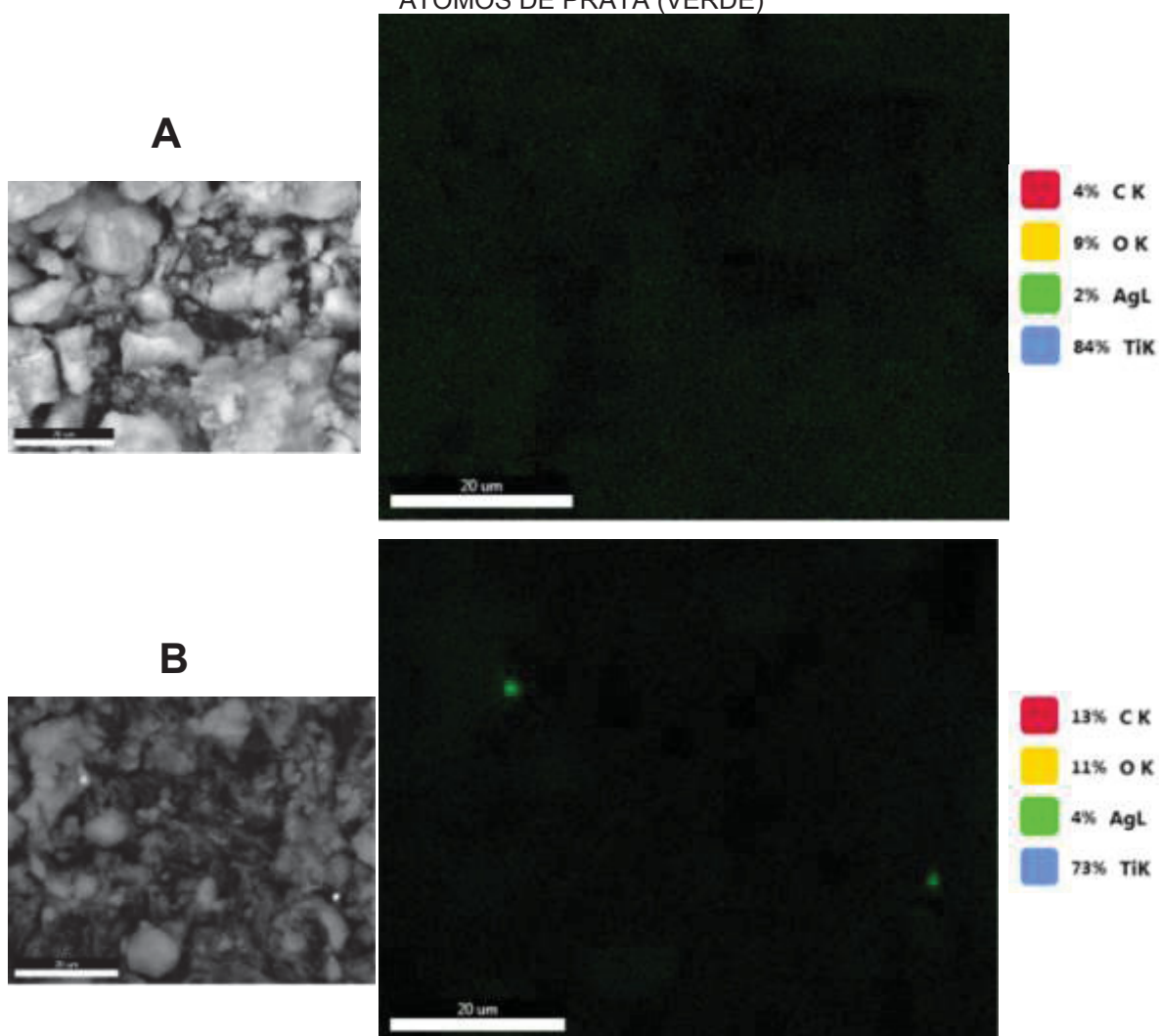
Na imagem apresentada na Figura 63(A) se observam aglomerados de partículas esféricas em escala nanométrica, o que é característico do  $\text{TiO}_2$  P25. Nas imagens obtidas para o material modificado se observa a presença de partículas esféricas e aglomeradas de  $\text{TiO}_2$  (Figura 63(B), monitoramento de elétrons secundários) e nanopartículas de prata (AgNPs) de diversos tamanhos, dispersas na superfície do  $\text{TiO}_2$  (Figura 63(C), monitoramento de elétrons retroespalhados). Esta diversidade de tamanhos é relevante para a fotocatalise plasmônica, uma vez que o tamanho das AgNPs influencia a largura e a localização da banda plasmônica, responsável pela ativação do fotocatalisador.

FIGURA 63 - IMAGENS DE MEV: A)  $\text{TiO}_2$  P25; B) FOTOCATALISADOR CONTENDO 7,5% DE Ag NÃO CALCINADO (ELÉTRONS SECUNDÁRIOS); (C) FOTOCATALISADOR CONTENDO 7,5% DE Ag NÃO CALCINADO (ELÉTRONS RETROESPALHADOS).



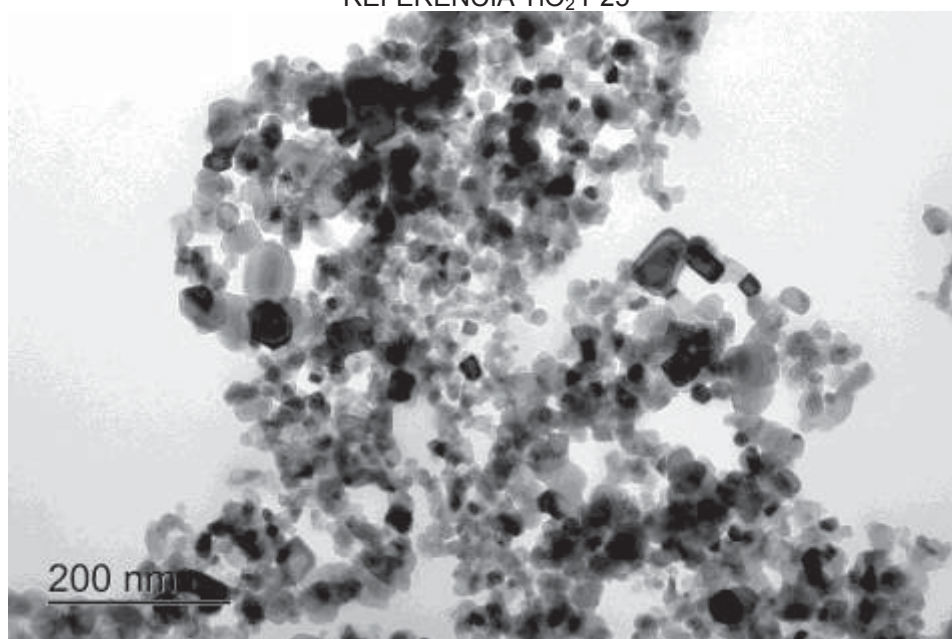
É importante ressaltar que nas imagens de MEV das amostras submetidas à calcinação não foram observadas NPs de prata, embora o mapeamento químico obtido pelo detector de raios-X de energia dispersiva (EDS, do inglês Energy Dispersive Detector) evidencie a sua presença de forma dispersa e homogênea (Figura 64(A)). Diferentemente, o material não calcinado também mostra grandes aglomerados de prata, tal como evidenciado na Figura 64(B).

FIGURA 64 - IMAGENS DE EDS: A) FOTOCATALISADOR CONTENDO 2,5% DE Ag CALCINADO E AO LADO AS IMAGENS INDICANDO AS REGIOES QUE ESTÃO PRESENTE OS ÁTOMOS DE PRATA (VERDE); B) FOTOCATALISADOR CONTENDO 7,5% DE Ag NÃO CALCINADO E AO LADO AS IMAGEN INDICANDO AS REGIÕES QUE ESTÃO PRESENTE OS ÁTOMOS DE PRATA (VERDE)



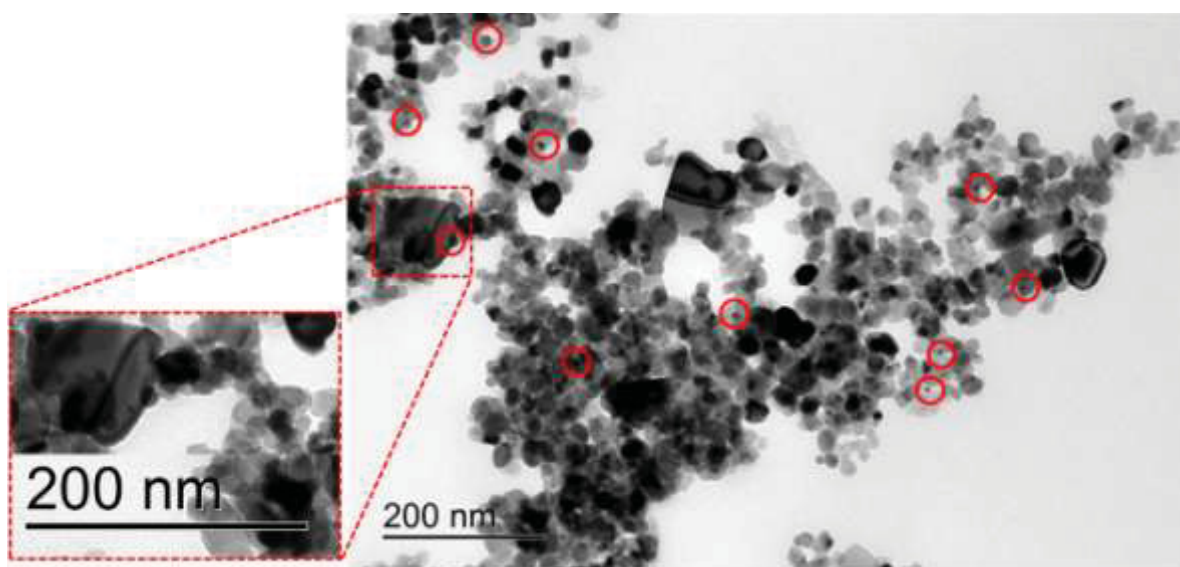
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram a presença de partículas de vários formatos e tamanhos no fotocatalisador de referência (Figura 65).

FIGURA 65 – IMAGEM DE MET (25.000x DE MAGNIFICAÇÃO) PARA FOTOCATALISADOR REFERENCIA  $\text{TiO}_2$  P25



No material modificado (Figura 66), além das partículas de  $\text{TiO}_2$ , observam-se pequenas esferas mais contrastadas e bem distribuídas, que podem ser atribuídas a AgNPs. Ademais, na parte ampliada da imagem é possível identificar uma partícula de  $\text{TiO}_2$  decorada com esferas de AgNPs de tamanho muito inferior. Essa observação corrobora os outros resultados de caracterização, que de fato a modificação foi apenas superficial.

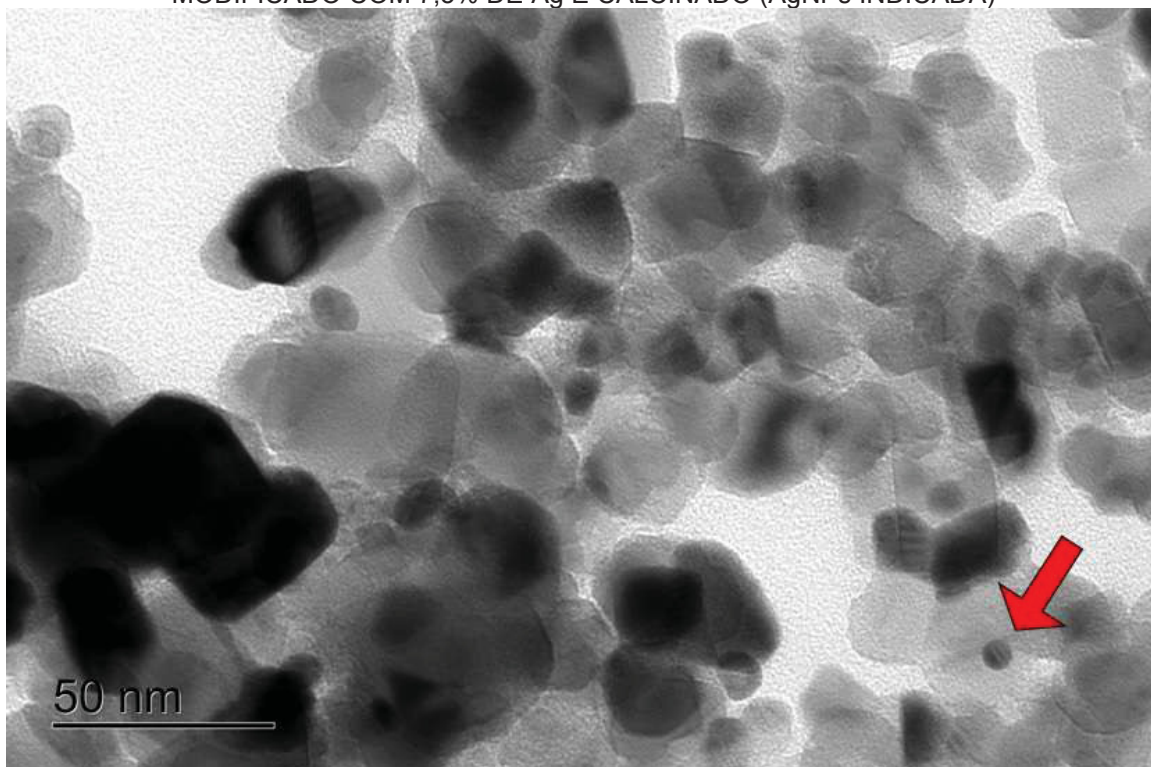
FIGURA 66 – IMAGEM DE MET (25.000x DE MAGNIFICAÇÃO) PARA FOTOCATALISADOR MODIFICADO COM 7,5% DE Ag E CALCINADO (AgNPs DESTACADAS)





Nos trabalhos de Coleman et al. (2005), Lee et al. (2005), Liu et al. (2011), López Ortiz et al. (2015) são mostrados materiais modificados com AgNPs, os quais apresentam morfologia muito semelhante às aqui observadas. Desta forma, o tamanho bem reduzido é evidência de AgNPs (Figura 67); o tamanho médio observado para as AgNPs é de 5 nm, tanto para o material calcinado como para o não calcinado.

FIGURA 67 – IMAGEM DE MET (100.000x DE MAGNIFICAÇÃO) PARA FOTOCATALISADOR MODIFICADO COM 7,5% DE Ag E CALCINADO (AgNPs INDICADA)



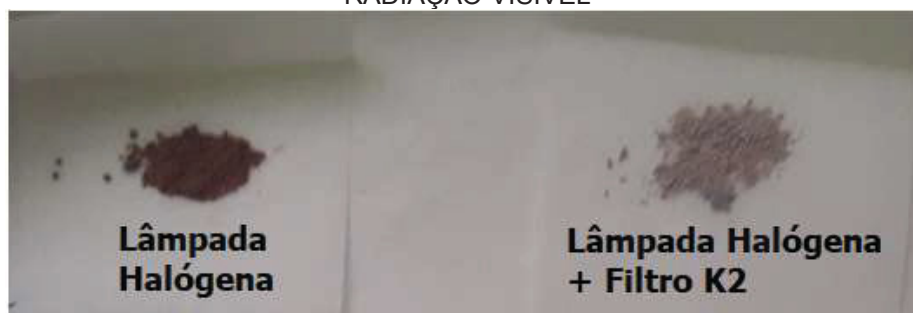
Curiosamente foi observada uma mudança de cor no material quando submetido à radiação solar natural. Os materiais calcinados, que inicialmente são brancos, quando expostos à radiação solar tornam-se roxo escuro, e da mesma maneira os materiais não calcinados acentuaram ainda mais esta coloração, conforme mostrado na Figura 68.

Esse fotocromismo também foi observado quando o material era exposto à lâmpada halógena (radiação UV-Vis). A fim de verificar a contribuição da radiação UV no fotocromismo, fez-se a mesma exposição utilizando o filtro K2, e neste caso a mudança de coloração foi mais sutil (Figura 69).

FIGURA 68 - FOTOCROMISMO OBSERVADO AO EXPOR OS MATERIAIS CALCINADOS À RADIAÇÃO SOLAR NATURAL



FIGURA 69 - FOTOCROMISMO OBSERVADO AO UTILIZAR RADIAÇÃO SOLAR ARTIFICIAL E RADIAÇÃO VISÍVEL



Albiter et al. (2015) observaram o mesmo comportamento. O autor relata que quando exposto ao ar atmosférico a coloração do material passou de marrom claro/roxo a roxo escuro, e atribuem essa característica à formação de óxidos de prata. Neste caso íons de prata metálica são oxidados pelo oxigênio presente na atmosfera, levando à geração de óxido de prata, conforme as reações 16 e 17, descritas a baixo.

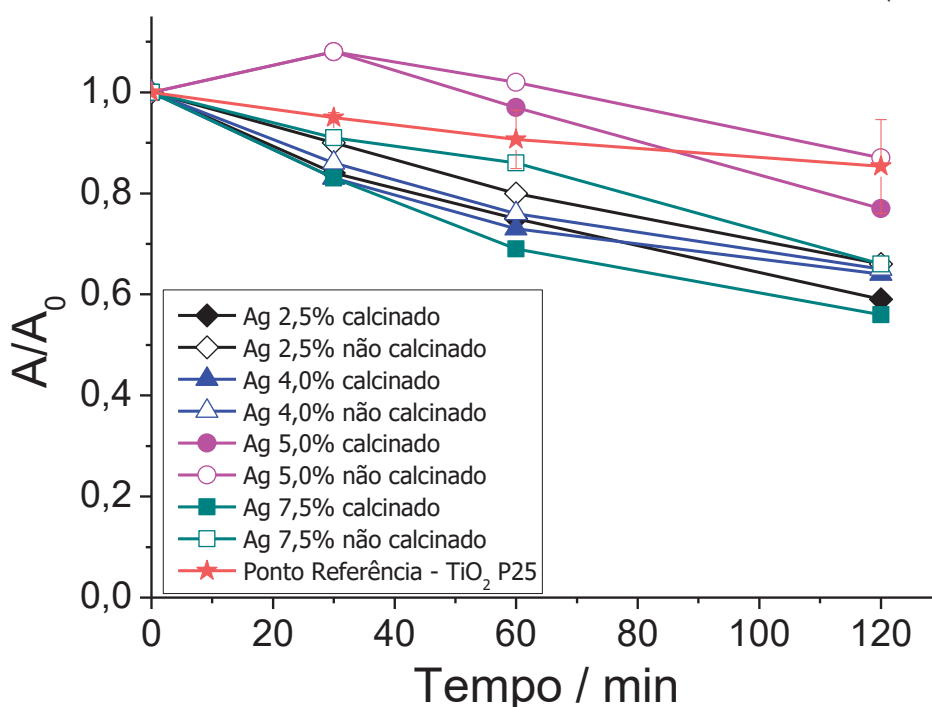


Similarmente, o efeito de fotocromismo reversível foi reportado pela primeira vez na literatura em 2003 (OHKO et al., 2003), sendo mais bem explorado por Naoi e colaboradores (2004), em ambos os casos sendo associado a filmes de  $TiO_2$  dopados com Ag. De acordo com estes autores, nestes casos, os nanoporos das partículas de  $TiO_2$  podem funcionar como um molde de tamanho e geometria para as AgNPs, características das quais depende o comprimento de onda de ressonância das AgNPs.

### 5.6.2 Utilização dos materiais modificados com prata na fotocatalise heterogênea

Utilizando-se as condições selecionadas a partir do planejamento experimental discutido anteriormente (pH 4,0; 100 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> e 7,5 cm de distância entre a lâmpada e a solução), estudou-se a degradação fotocatalítica do sulfametoxazol utilizando os semicondutores modificados. Alíquotas foram tomadas em tempos de 0, 15, 30, 60 e 120 minutos e analisadas por HPLC-DAD. Inicialmente avaliou-se o perfil de degradação utilizando os semicondutores modificados com 2,5 – 7,5% de AgNPs, sob a radiação da lâmpada halógena e os resultados são mostrados na Figura 70.

FIGURA 70 - PERFIL DE DEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL UTILIZANDO OS SEMICONDUCTORES MODIFICADOS COM PRATA E LÂMPADA HALÓGENA (UV-Vis)



De fato, os semicondutores modificados com AgNPs apresentam atividade fotocatalítica nas condições utilizadas. Observa-se que os fotocatalisadores contendo 5,0% de AgNPs (tanto calcinado quanto não calcinado) apresentaram atividade análoga ao semicondutor referência. Os demais apresentaram atividade fotocatalítica ligeiramente superior à referência, porém muito similar entre si. Os materiais calcinados contendo 7,5 e 2,5% de AgNPs foram os que apresentaram maior taxa de degradação, quando assistidos por radiação UV-Vis.

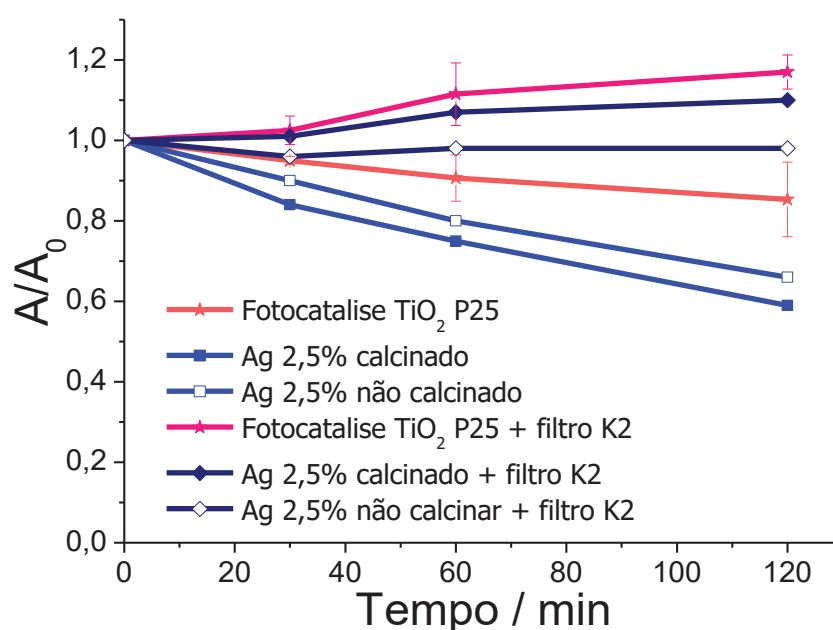
A fim de verificar a contribuição das AgNPs estudou-se a degradação de sulfametoxazol durante o processo de fotocatalise heterogênea na presença do fotocatalisador de referência (Degussa P25) e dos materiais contendo 2,5% de Ag, os

ensaios foram assistidos pela radiação UV-Vis e visível. Na Figura 71 estão os perfis de degradação para estes ensaios.

De acordo com estes resultados (Figura 71), a radiação fornecida pela lâmpada halógena viabiliza a fotocatalise, o que permite que o fotocatalisador de referência (P25) degrade aproximadamente 15% de sulfametoxazol em tratamentos de 120 min. Na presença do filtro, que elimina a radiação UV, a fotocatalise perde relevância, observando-se o aumento de sinal que caracteriza os processos de fotólise (resultados já discutidos na seção 5.3.2).

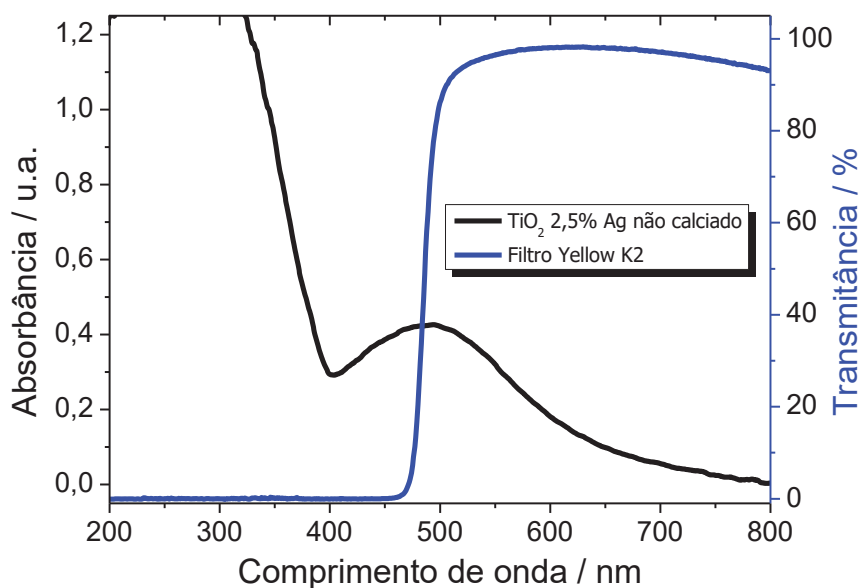
Quando se utiliza  $\text{TiO}_2$  modificado com 2,5% de Ag a degradação fotocatalítica se manifesta mais intensamente, permitindo remoções da ordem de 30 e 40% de sulfametoxazol na catálise com material calcinado e não-calcinado, respectivamente. Na presença do filtro de radiação (K2) o processo de fotocatalise é inibido em ambas as condições.

FIGURA 71 - DEGRADAÇÃO DO SMX FRENTE A RADIAÇÃO SOLAR SIMULADA E APENAS À VISÍVEL, COMPARAÇÃO ENTRE FOTOCATALISADORES MODIFICADOS COM 2,5% DE Ag E O REFERÊNCIA



Esperava-se que houvesse atividade fotocatalítica mesmo com o uso do filtro pois, conforme mostrado na Figura 72, grande parte da banda plasmônica das AgNPs está localizada em comprimentos de onda superiores, que não são barrados pelo filtro. Em síntese, neste trabalho, materiais análogos a muitos outros descritos na literatura não mostraram nenhuma atividade relevante quando assistidos por radiação exclusivamente visível, ao passo que atividade fotocatalítica foi observada somente na presença de radiação UV, na degradação do antibiótico SMX.

FIGURA 72 - COMPARAÇÃO ESPECTRAL ENTRE O *BAND GAP* DO  $\text{TiO}_2$  2,5% Ag NÃO CALCINADO COM O ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DO FILTRO DE RADIAÇÃO K2



Estes resultados poderiam sugerir certo efeito sinérgico nas reações fotocatalíticas aplicadas na presença de radiação UV. Entretanto, é importante ressaltar que os fotocatalisadores modificados com Ag se suspendem com maior dificuldade em água, o que diminui a opacidade do meio em relação à observada na presença de  $\text{TiO}_2$  P25, e pode favorecer reações de fotólise. Desta forma, é difícil assumir quanto da degradação é devida unicamente ao processo de fotocatalise.

Na literatura especializada, é bastante frequente encontrar trabalhos que tratam sobre processos fotocatalíticos mediados por semicondutores modificados com metais nobres, utilizando radiação UV nos processos fotocatalíticos (Tabela 01, apresentada na seção 2.2.2.2).

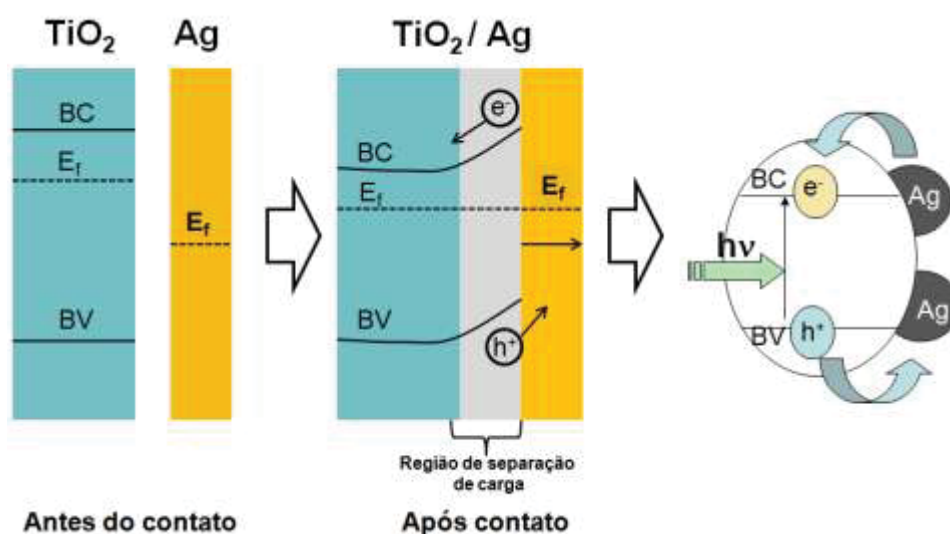
De acordo com Lin et al. (2015), processos de fotocatalise plasmônica assistidos por radiação ultravioleta se mostram mais eficientes do que processos fotocatalíticos tradicionais. Por outro lado, os autores mostraram que o uso simultâneo de fontes de radiação UV e Vis melhoram a eficiência do processo, mas que não existe uma relação linear entre a intensidade da radiação Vis e a atividade fotocatalítica do sistema. Esses argumentos põem em cheque a contribuição da banda de ressonância plasmônica, e de acordo com estes autores, há efeitos positivos e também negativos da banda de ressonância plasmônica na fotocatalise. Os resultados mostraram, adicionalmente, que o efeito negativo do uso de radiação mista (UV e Vis) está representado pela magnificação do processo de injeção de elétrons de alta energia do semicondutor às NPs metálicas, o que anula as vantagens do processo inverso.

Com base nestes argumentos, é possível admitir, em primeira instância, que o fenômeno de ressonância plasmônica pode favorecer a ocorrência de processos



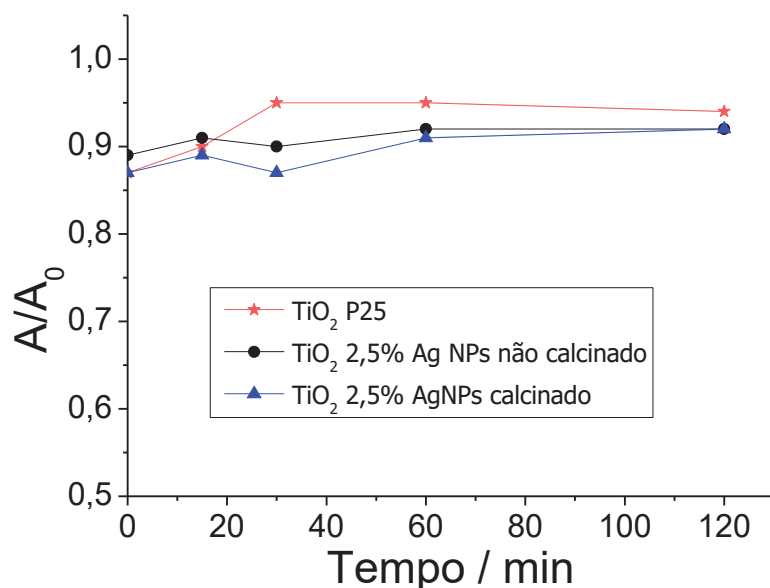
fotocatalíticos mediados por radiação solar (FAN e LEUNG, 2016), mas não necessariamente de processos assistidos por radiação exclusivamente visível. Nesses casos, a parcela de radiação ultravioleta contida no espectro de luz solar pode permitir a ativação direta do semicondutor, o que tornaria importante a formação da barreira de Schottky (Figura 73), que facilita o processo de separação de cargas e favorece a degradação fotocatalítica.

FIGURA 73 - REPRESENTAÇÃO DA BARREIRA DE SCHOTTKY NA PARTICULA DO SEMICONDUTOR MODIFICADO COM Ag



Para verificar estas premissas, a fotocatalise foi assistida apenas com a radiação na região do visível, utilizando as lâmpadas de LED 6 W (que apresenta número de fótons muito semelhante à lâmpada halógena). Os resultados (Figura 74) mostram que a fotocatalise mediada por  $\text{Ag-TiO}_2$  não provocou nenhuma degradação relevante, o que levanta dúvidas sobre a real capacidade de degradação da fotocatalise plasmônica assistida unicamente por radiação visível.

FIGURA 74 - DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL FRENTE A RADIAÇÃO VISÍVEL (LED 6 W), UTILIZANDO FOTOCATALISADORES MODIFICADOS COM Ag E O TiO<sub>2</sub> P25



Adicionalmente, antecedentes compilados por Coleman et al. (2005) mostram que a presença de prata pode provocar efeitos favoráveis e desfavoráveis na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos. Enquanto os efeitos favoráveis se relacionam com o fenômeno plasmônico já discutido, os efeitos adversos se relacionam com: a) a diminuição do número de sítios ativos disponíveis na superfície do TiO<sub>2</sub> pela deposição da prata; b) a diminuição da penetração da radiação em função do efeito filtro das nanopartículas metálicas e; c) com diversas mudanças superficiais introduzidas pelo depósito metálico, as quais podem modificar processos associados, tais como a adsorção do substrato orgânico no fotocatalisador na transferência de elétrons do substrato para o fotocatalisador. Adicionalmente You et al. (2005) cita que a modificação estrutural com Ag pode também favorecer a recombinação  $e^-/h^+$ , pois, com uma grande acepção de elétrons pela prata, cria-se uma região negativamente carregada, que tende a atrair eletrostaticamente a região positiva, que no caso são as lacunas ( $h^+$ ) na partícula do TiO<sub>2</sub>.

Estudando particularmente a degradação fotocatalítica de interferentes endócrinos, Coleman et al. (2005) imobilizou o semicondutor no reator e verificou pouca ou nenhuma influência da presença de metais (Ag e Pt), basicamente em razão da pouca relevância que pode ter a superprodução de radical hidroxila na degradação de baixas concentrações do substrato.

Para Vamathevan et al. (2004), a atividade dos fotocatalisadores Ag-TiO<sub>2</sub> depende da natureza do substrato e dos intermediários de reação. Na degradação de sacarose, por exemplo, foi observado um importante aumento na eficiência de degradação, em razão do favorecimento do processo de separação de cargas e da

ocorrência de mecanismos oxidativos e redutivos. Por outro lado, nenhum efeito significativo foi observado na degradação de fenol, em razão da ocorrência de um ciclo de oxidação/redução envolvendo produtos de transformação como hidroquinona e benzoquinona. Finalmente, importantes perdas de eficiência foram observadas em estudos de degradação de ácido salicílico, em razão do próprio substrato e produtos de transformação de reação contribuir com o processo de separação de cargas, tornando desnecessária a metalização com prata.

Como mostrado no trabalho de Vamathevan et al. (2004) a natureza do substrato influencia na funcionalidade do processo. E este é outro ponto importante a ser levado em consideração, pois muitos dos trabalhos da literatura (Tabela 01, seção 2.2.2.2) avaliam a eficiência do semicondutor modificado com metais na degradação corantes, especialmente Azul de Metileno, Alaranjado de Metila e Rodamina B. Porém, na literatura existem trabalhos relatando que corantes não são bons modelos para avaliar fotocatalise heterogênea uma vez que o próprio substrato pode sensibilizar o sistema, gerando resultados falsos positivos (MILLS, 2012; ROCHKIND et al., 2015; YAN et al., 2006).

O primeiro trabalho que utilizou Azul de Metileno para avaliar a capacidade fotocatalítica de filmes de  $\text{TiO}_2$  e radiação UV, foi publicado em 1989 por Matthews<sup>11</sup> (apud MILLS, (2012)), neste trabalho foi relatada a mineralização do substrato. Especula-se que o bom resultado e a facilidade do monitoramento (via espectroscópica) tenham incentivado o uso do Azul de Metileno como substrato modelo para provar a eficiência de processos fotocatalíticos, pois a partir deste trabalho de Matthews, outros inúmeros foram publicados (MILLS, 2012). Inclusive há uma normativa, ISO – *International Organization for Standardization* n° 10678: 2010 intitulada “Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue”, conforme informação na ISO, o método é destinado para a determinação da atividade fotocatalítica de superfícies sob exposição à radiação UV, ademais o método não é recomendado para caracterizar a fotoatividade de superfícies na radiação visível, entre outras restrições.

Desta forma, a fim de verificar a eficiência dos semicondutores modificados “de forma clássica”, avaliou-se a degradação do azul de metileno sob radiação UV-Vis (lâmpada halógena) e radiação visível (lâmpada halógena + filtro K2). As condições experimentais foram as mesmas pré-determinadas, 7,5 cm de distância entre a lâmpada e o reator, 100 mg L<sup>-1</sup> de semicondutor, 5,0 mg L<sup>-1</sup> de azul de metileno e neste caso ajustou-se para pH 7,0. Nestes ensaios utilizou-se o  $\text{TiO}_2$ -AgNPs modificado com 7,5% de prata, tanto calcinado como não calcinado e o P25 como referência; em todos os

---

<sup>11</sup> MATTHEWS, R. W.; Photocatalytic oxidation and adsorption of Methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated  $\text{TiO}_2$ . **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, 85, (1989),1291-1302

ensaios os fotocatalisadores foram deixados em contato por 30 minutos para adsorção prévia.

Na Figura 75 (A) se mostra o perfil de degradação do Azul de Metileno assistido pela radiação UV-Vis, e na Figura 75 (B) assistido por radiação Vis. Em todos os casos a degradação foi monitorada pela redução da absorbância no comprimento de onda máximo (665 nm).

Nota-se que em ambos os casos a fotólise é de aproximadamente 50%. Isso sugere que o grupo cromóforo é responsável pela absorção da radiação incidente tanto na presença quanto ausência de radiação UV, e que esta radiação é capaz de degradar a molécula. O filtro utilizado permite a passagem de comprimentos de onda superiores a 450 nm, por este motivo a absorção do grupo cromóforo do Azul de Metileno não é afetada (Figura 76).

FIGURA 75 - DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO FOTOCATALISADORES MODIFICADOS COM 7,5% DE Ag NA PRESENÇA DE RADIAÇÃO UV-Vis (A) E VISÍVEL (B)

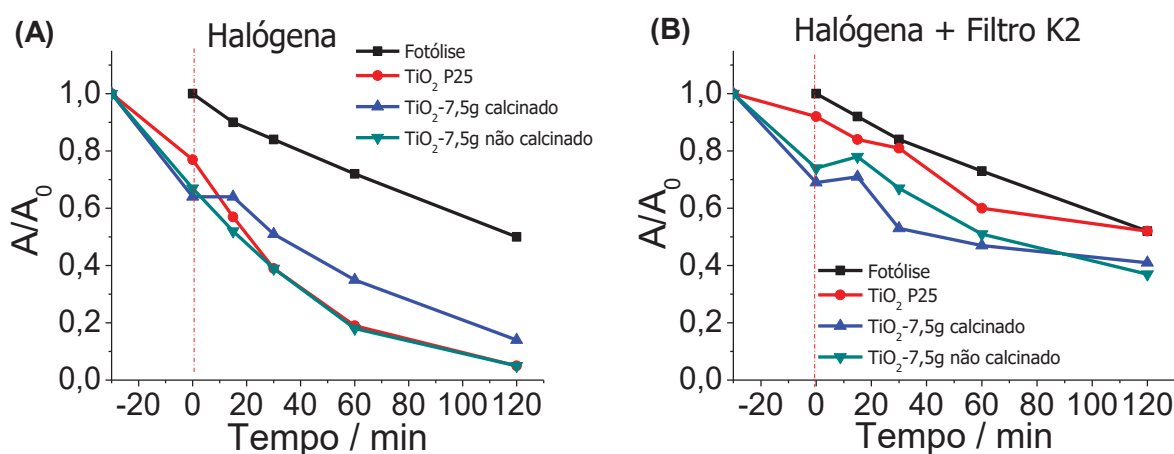
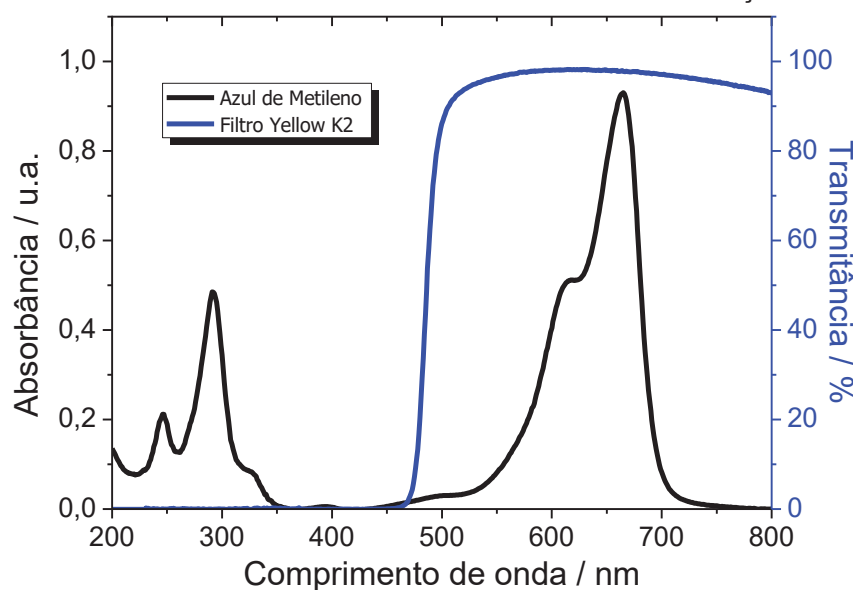


FIGURA 76 - COMPARAÇÃO ESPECTRAL ENTRE O AZUL DE METILENO ( $5 \text{ mg L}^{-1}$  pH 7,0) E O ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DO FILTRO DE RADIAÇÃO K2



Nos ensaios utilizando a lâmpada halógena há uma clara distinção entre o perfil de fotólise e da fotocatalise. O processo de fotocatalise heterogênea é mais acentuado e, o  $\text{TiO}_2$  P25 e  $\text{TiO}_2$ -7,5% Ag não calcinado apresentaram comportamento muito semelhantes, ambos proporcionaram uma redução de 95% de absorbância em 665 nm após 120 minutos de monitoramento.

Por outro lado, quando o filtro K2 é usado, a taxa de fotocatalise pelo  $\text{TiO}_2$  P25 é reduzida e se equipara à taxa de fotólise (50%). Os perfis de degradação nestes dois casos também são muito similares, sugerindo que a presença do  $\text{TiO}_2$  não interfere na degradação. Em relação aos semicondutores modificados, nota-se um pequeno aumento de 10% na taxa de degradação, totalizando 60%. Neste caso a modificação com prata apresentou “efeito positivo”. Todavia entra na discussão de que corantes não são bons substratos modelos para avaliar a fotoatividade de um novo material.

Por ser bastante difundida a utilização de corantes, principalmente o azul de metileno, como substrato modelo para avaliar a capacidade fotocatalítica de um semicondutor, os trabalhos de Mills e Wang (1999), Rochkind e colaboradores (2015) e Yan e colaboradores (2006) fazem uma análise crítica em relação ao seu uso. Uma das críticas é um possível resultado falso-positivo, uma vez que não existe apenas um mecanismo possível durante o processo de fotocatalise, e neste sentido evidências mostram que o Azul de Metileno pode sofrer degradação pela simples incidência de radiação, além de exibir potencialidade para sensibilizar o fotocatalisador e se auto-sensibilizar.

Mills e Wang (1999) ainda destacam um detalhe importante em relação ao azul de metileno. Em situações específicas (ausência de  $\text{O}_2$  dissolvido) a molécula de azul de

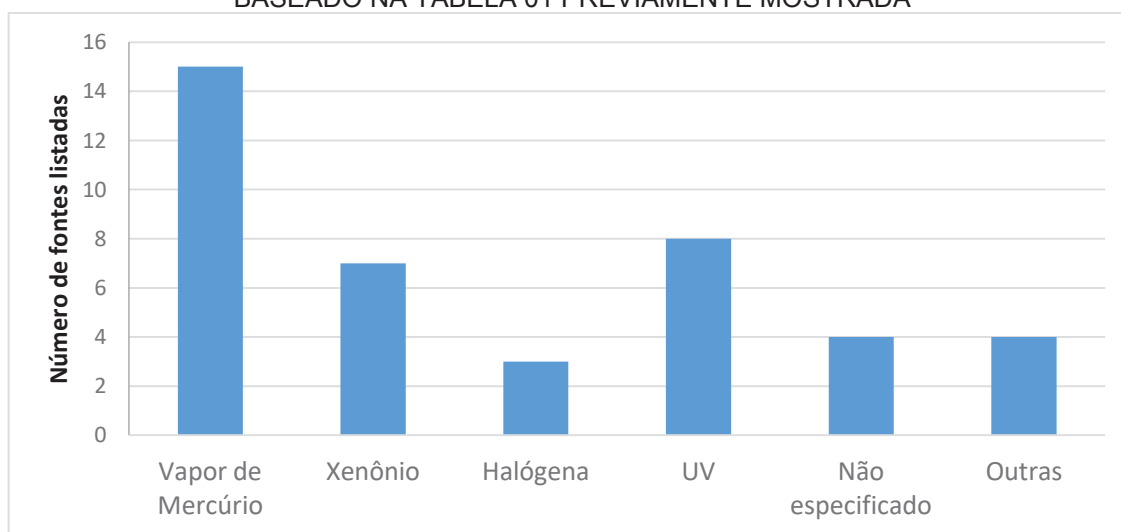
metileno quando está na forma de radical ( $MB^{\bullet-}$ ) pode reagir com outra molécula da mesma natureza ( $MB^{\bullet-}$ ) e formar uma molécula de azul de metilo (MB) e uma de leuco azul de metileno (LMB) que é incolor, dessa forma a coloração do sistema é influenciada pela mudança estrutural sofrida pela molécula (reação 18).



Especialmente no trabalho de Yan et al. (2006), revela-se a dependência do comprimento de onda emitido pela lâmpada, para avaliar a degradação de corantes. Os autores observaram, por meio de incidência de radiação monocromática, que o espectro de absorção do azul de metileno, principalmente no visível, responde de forma diferente na degradação, sendo esta resposta dependente do comprimento de onda incidido. Essa dependência dificulta ainda mais a discriminação entre fotocatalise única e exclusivamente pela ativação do semiconductor (“verdadeira”) e a auto-degradação do substrato.

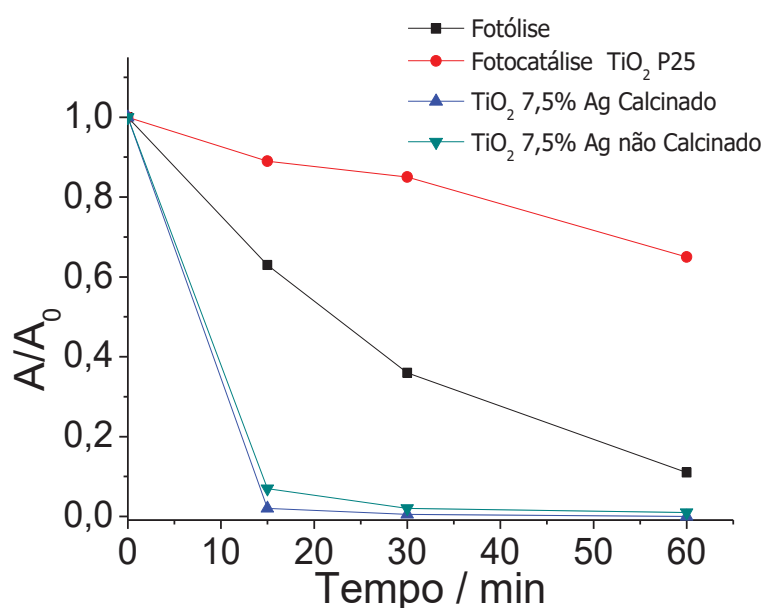
Neste contexto, a radiação selecionada é outro ponto que precisa ser escolhido cautelosamente, pois deve-se levar em consideração o espectro de emissão e verificar se é adequada para avaliar a verdadeira fotoatividade na região visível do espectro. Voltando à Tabela 01 (Seção 2.2.2.2), nota-se que pouquíssimos trabalhos, apenas 4, utilizaram filtros de radiação para avaliar a degradação apenas na região visível. Na Figura 77 apresentam-se as relações das lâmpadas que são utilizadas nos trabalhos relatados na Tabela 01. Nota-se que a grande maioria dos trabalhos utiliza lâmpadas a vapor de mercúrio (tanto de alta como média pressão) e lâmpadas UV.

FIGURA 77 - RELAÇÃO DAS LÂMPADAS UTILIZADAS PARA AVALIAR FOTOCATÁLISE, BASEADO NA TABELA 01 PREVIAMENTE MOSTRADA



Como constatado, a lâmpada a vapor de mercúrio é bastante utilizada como fonte de radiação na avaliação da fotoatividade destes semicondutores modificados. Por este motivo investigou-se a atividade fotocatalítica do semiconductor com 7,5% de prata, (tanto calcinado quanto não calcinado) na degradação de SMX empregando a lâmpada a vapor de Hg protegida por um bulbo de vidro. Para estes ensaios utilizou-se a configuração previamente apresentada na Figura 10, 200 mL de SMX em pH 4,0 e 250 mg L<sup>-1</sup> de fotocatalisador. Os resultados são mostrados na Figura 78.

FIGURA 78 – COMPARAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DE SMX UTILIANDO A LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO E OS SEMICONDUCTORES MODIFICADOS EM REALAÇÃO AO P25



Ao utilizar a lâmpada a vapor de mercúrio, os fotocatalisadores modificados apresentaram atividade fotocatalítica muito superior ao TiO<sub>2</sub> P25 e à própria fotólise do substrato. Esse resultado foi surpreendente e prova que a parcela UV do espectro de radiação é essencial para ativar este tipo de semiconductor. Em apenas 15 minutos de exposição, os fotocatalisadores modificados promoveram a diminuição de mais de 95% da área do pico de SMX e, no decorrer do tempo monitorado, observou-se a formação e também a degradação de sub-produtos. Para constatar a mineralização, análises de carbono orgânico total são recomendadas.

Como especulado anteriormente, a presença de NPs metálicas em contato direto com o semiconductor forma a junção de Schottky. Essa junção favorece a separação de cargas e retarda a recombinação e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. Outra característica, destacada por Zhang et al. (2013), é que a ressonância dos plasmons de superfícies gera um aquecimento pontual, aumentando a transferência de massa, consequentemente favorece as taxas de degradação.

Como observado neste trabalho, para a degradação do substrato SMX (incolor) a utilização da lâmpada halógena (radiação UV-Vis) ativa o semiconductor modificado com prata e inclusive aumenta a sua fotoatividade em relação ao P25. Entretanto sob radiação exclusivamente visível, seja ela por lâmpada LED ou acoplado filtro K2 ( $\leq 450$  nm), nenhuma degradação foi observada. Todavia, ao utilizar azul de metileno como substrato, observou-se um aumento na degradação sob radiação visível, entretanto, como já discutido, esse efeito muitas vezes é interpretado erroneamente, ao atribuir esse aumento apenas à modificação do semiconductor, negligenciando a sensibilização pelo substrato.

De acordo com este conjunto de resultados e de informações da literatura, é possível concluir que o efeito provocado pela incorporação de metais nobres em semicondutores fotocatalisadores é muito mais complexo do que se imagina inicialmente, sendo dependente da forma de contato entre metal e semiconductor, da natureza da radiação utilizada, de características físicas das nanopartículas metálicas, como tamanho e forma e, ainda, da natureza química e concentração dos substratos.



## 6 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas últimas duas décadas, muitos trabalhos têm relatado importantes melhoras na capacidade de degradação de processos fotocatalíticos assistidos por radiação visível e mediados por agentes sensibilizantes, tipicamente corantes, pigmentos e metais nobres.

No presente trabalho o efeito de agentes sensibilizantes foi avaliado em relação à degradação de um substrato modelo (sulfametoxazol), utilizando-se como referência dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) P25 da Degussa. Nestes estudos, o uso de diferentes fontes de radiação, associadas a filtro de corte, permitiu selecionar faixas de radiação, UV-Vis e somente Vis ( $\lambda > 450$  nm), para serem avaliadas de forma separada. Isso permitiu estimar a influência das diferentes regiões do espectro de emissão das lâmpadas, na degradação do substrato alvo.

Embora muitos trabalhos relatem um favorável efeito da presença de corantes em processos de fotocatalise assistidos por radiação visível, principalmente em razão da geração de ânion radical superóxido, nenhum resultado promissor foi observado neste trabalho com o uso de corantes e pigmentos em solução ou adsorvidos diretamente na superfície do TiO<sub>2</sub>. Em ambos os casos, desempenhos ligeiramente superiores foram observados unicamente em processos que envolveram o uso de radiação UV-Vis, obviamente em decorrência do efeito da radiação ultravioleta.

Processos de fotorredução permitiram a modificação de TiO<sub>2</sub> com prata metálica (Ag-TiO<sub>2</sub>), material que apresenta forte absorção na região visível por conta do fenômeno de ressonância plasmônica. Nos estudos de degradação do substrato modelo (SMX) não foi observado nenhum efeito favorável em processos assistidos por radiação Vis, ao passo que leves melhoras foram constatadas na presença de radiação UV-Vis.

Os resultados acima comentados não são coerentes com os inúmeros relatos da literatura científica, que admitem importante sensibilização do processo de fotocatalise mediado por TiO<sub>2</sub> e assistido por radiação Visível, provavelmente em razão dos fatores salientados a seguir:

- a. Grande parte dos trabalhos utiliza o termo “radiação visível” para se referir à radiação proporcionada por fontes artificiais que na verdade fornecem radiação UV-Vis (ex. lâmpada de halogênio);
- b. Uma boa parcela dos trabalhos não mostra ensaios controle, orientados, por exemplo, a avaliar a degradação do substrato modelo por processos de fotólise ou a remoção do mesmo por adsorção na superfície do material de suporte;

- c. Grande parte dos trabalhos relata o uso de corantes como substratos modelo, principalmente azul de metileno e rodamina B, o que se mostra inconveniente em razão da possibilidade de autossensibilização.

Finalmente, é possível admitir que os agentes sensibilizantes aqui estudados podem ser promissores em sistemas de tratamento que envolvam o uso de radiação UV-Vis, o que por sua vez sugere boa potencialidade em processos sob radiação solar natural.

## REFERÊNCIAS

- ABDEL MESSIH, M. F.; AHMED, M. A.; SOLTAN, A.; ANIS, S. S. Facile approach for homogeneous dispersion of metallic silver nanoparticles on the surface of mesoporous titania for photocatalytic degradation of methylene blue and indigo carmine dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 335, p. 40–51, 2017.
- ABELLÁN, M. N.; BAYARRI, B.; GIMÉNEZ, J.; COSTA, J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, p.233-241. 2007.
- ABELLÁN, M. N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. **Catalysis Today**, v.144, p. 131-136. 2009.
- AKARI, Lâmpadas Especiais; **Como funciona o LED?**; Disponível em <<https://www.akarilampadas.com.br/aplicacoes/led-como-funciona.php>> Acesso em 01 de julho de 2017.
- AL-ARFAJ, E. A. Structure and photocatalysis activity of silver doped titanium oxide nanotubes array for degradation of pollutants. **Superlattices and Microstructures**, v. 62, p. 285-291, 2013.
- ALAM, M. S.; RAO, B. S. M.; JANATA, E. °OH reactions with aliphatic alcohols: Evaluation of kinetics by direct optical absorption measurement. A pulse radiolysis study. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 723–728, 2003.
- ALBITER, E.; VALENZUELA, M. A.; ALFARO, S.; VALVERDE-AGUILAR, G.; MARTÍNEZ-PALLARES, F. M. Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO<sub>2</sub>: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 563–573, 2015.
- ALEXY, R.; KÜMPEL, T.; KÜMMERER, K. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. **Chemosphere**, v. 57, p. 505-512, 2004.
- ALI, T.; AHMED, A.; ALAM, U.; et al. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light. **Materials Chemistry and Physics**, v. 212, p. 325–335, 2018.
- ANANDAN, S.; SATHISH KUMAR, P.; PUGAZHENTHIRAN, N.; MADHAVAN, J.; MARUTHAMUTHU, P. Effect of loaded silver nanoparticles on TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of Acid Red 88. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 8, p. 929–937, 2008.
- ANDREOZZI, R.; CAMPANELLA, L.; FRAYSSE, B.; et al. Effects of advanced oxidation processes(AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. **Water Science & Technology**, v. 50, n. 5, p. 23–28, 2004.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.
- ANSARI, S. A.; KHAN, M. M.; ANSARI, M. O.; CHO, M. H. Silver nanoparticles and defect-induced visible light photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag@m-TiO<sub>2</sub> nanocomposite. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 141, p. 162–170, 2015.

ANVISA, A. N. DE V. S. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC N° 166, de 25 de Julho de 2017, Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências.

**Ministerio da Saúde**, 2017. Disponível em:

<[http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC\\_166\\_2017\\_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401)>.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng Sanitária** p. 187–204, 2013.

AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; et al. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 2012.

AYATI, A.; AHMADPOUR, A.; BAMOHARRAM, F. F.; et al. A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant. **Chemosphere**, 2014.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R.; Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n 3, p. 326-339, 2018.

BASHEER, B.; MATHEW, D.; GEORGE, B. K.; REGHUNADHAN NAIR, C. P. An overview on the spectrum of sensitizers: The heart of Dye Sensitized Solar Cells. **Solar Energy**, v. 108, p.479-507. 2014.

BAYARRI, B.; ABELLÁN, M. N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 231–239, 2007.

BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 178–190, 1991.

BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Photochemical fate of sulfa drugs in then aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 14, p. 3933–3940, 2004.

BRANDÃO, F. D. **Identificação , quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>**, 2008. Universidade Federal de Minas Gerais. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física.

CALZA, P.; SAKKAS, V. A.; MEDANA, C.; et al. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 197-205. 2006.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; DOS SANTOS, A. G. P.; MOTA, J. A.; DE ALMEIDA, V. P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 380–386, 2004.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S.; N RAO, N. Visible light assisted photodegradation of halocarbons on the dye modified TiO<sub>2</sub> surface using visible light. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 7–8, p. 1013–1020, 2006.

CHATTERJEE, D.; MAHATA, A. Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO<sub>2</sub> semiconductor particulate system using visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 33, n. 2, p. 119–125, 2001.

CHATTERJEE, D.; MAHATA, A. Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO<sub>2</sub> surface. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 153, n. 1–3, p. 199–204, 2002.

CHEN, J.; QIU, F.; XU, W.; CAO, S.; ZHU, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub>-based materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 131–140, 2015.

CHEMICALIZE. **Sulfamethoxazole**. Disponível em: <https://chemicalize.com/#/calculation>. Acesso em 28 set. 2018.

CHIOU, M. ; LI, H. . Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v. 50, n. 8, p. 1095–1105, 2003.

CHO, Y.; CHOI, W. Visible light-induced reactions of humic acids on TiO<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1–3, p. 129–135, 2002.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997–3027. 2010.

CLAVERO, C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. **Nature Photonics**, v. 8, n. 2, p. 95–103, 2014.

COLEMAN, H. M.; CHIANG, K.; AMAL, R. Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 113, n. 1, p. 65–72, 2005.

CRUZ, L. H. DA. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados de Poluentes Emergentes**, 2012. Universidade Federal do Paraná. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química - Química Analítica

CURCÓ, D.; MALATO, S.; BLANCO, J.; GIMÉNEZ, J. Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, p. 199–217, 1996.

DATYE, A. K.; RIEGEL, G.; BOLTON, J. R.; HUANG, M.; PRAIRIE, M. R. Microstructural Characterization of a Fumed Titanium Dioxide Photocatalyst. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 115, p. 236–239. 1995.

DEVI, L. G.; KAVITHA, R. A review on plasmonic metal-TiO<sub>2</sub> composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 601–622, 2016.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53–229, 2003.

DŁUGOSZ, M.; ŻMUDZKI, P.; KWIECIEŃ, A.; et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO<sub>2</sub>-expanded perlite photocatalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 298, p. 146–153, 2015.

DMITRIENKO, S. G.; KOCHUK, E. V.; APYARI, V. V.; TOLMACHEVA, V. V.; ZOLOTOV, Y. A. Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection - A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 850, p. 6-25. 2014.

DMITRIENKO, S. G.; KOCHUK, E. V.; TOLMACHEVA, V. V.; APYARI, V. V.; ZOLOTOV, Y. A. Comparison of adsorbents for the preconcentration of sulfanilamides from aqueous solutions prior to HPLC determination. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 68, n. 10, p. 871–879, 2013.

DUNCAN, W. R.; PREZHDO, O. V. Theoretical Studies of Photoinduced Electron Transfer in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>. **Annu. Rev. Phys. Chem**, v. 58, p. 143–84, 2007.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Desalination**, v.252, p.46-52. 2010.

ELSELLAMI, L.; DAPPOZZE, F.; HOUAS, A.; GUILLARD, C. Superlattices and Microstructures Effect of Ag p reduction on the photocatalytic activity of. **Superlattices and Microstructures**, v. 109, p. 511–518, 2017.

ESPINOSA, R.; ZUMETA, I.; SANTANA, J. L.; et al. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photosensitized with natural polymers with enhanced efficiency from 400 to 600 nm. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 85, p. 359-369. 2005.

FAN, W.; LEUNG, M. K. H. Recent development of plasmonic resonance-based photocatalysis and photovoltaics for solar utilization. **Molecules**, v. 21, n. 2, 2016.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, p. 122-159. 2006.

FRANÇA, M. D. Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar. , p. 122, 2011.

FRANCISCO DE AQUINO, S.; MANFRED FREIRE BRANDT, E.; AUGUSTO DE LEMOS CHERNICHARO, C. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants: literature review. , p. 187–204, 2013.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1–21, 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2664–2672, 2007.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GIMENO, O.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; ESPEJO, A. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12–20, 2016.

GMUREK, M.; OLAK-KUCHARCZYK, M.; LEDAKOWICZ, S. Photochemical



decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 437–456, 2017.

GOUVÊA, C. A. K. **Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papelaria utilizando fotocatalise heterogênea. Desenvolvimento, caracterização e otimização de fotocatalisadores**, 2000. Universidade Federal do Paraná. Tese de Doutorado. Pós Graduação em Engenharia - Engenharia e Ciência de Materiais.

GRABOWSKA, E.; MARCHELEK, M.; KLIMCZUK, T.; TRYKOWSKI, G.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Noble metal modified TiO<sub>2</sub> microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV–vis and visible light. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 191–206, 2016.

GUPTA, A. K.; PAL, A.; SAHOO, C. Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag<sup>+</sup> doped TiO<sub>2</sub>. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 224–232, 2006.

HALLING-SORENSEN, B.; HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceuticals substance in the environment - A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998.

HAO, S.; WU, J.; HUANG, Y.; LIN, J. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. **Solar Energy**, v.80, p.209–214, 2006.

HE, C.; SHU, D.; SU, M.; et al. Photocatalytic activity of metal (Pt, Ag, and Cu)-deposited TiO<sub>2</sub> photoelectrodes for degradation of organic pollutants in aqueous solution. **Desalination**, v. 253, p. 88–93, 2010.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology letters**, v. 131, p. 5–17, 2002.

HEBERER, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. **Journal of Hydrology**, , n. 266, p. 175–189, 2002.

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, p. 334–342, 2006.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

HERRMANN, J. M.; DISDIER, J.; PICHAT, P. Photocatalytic deposition of silver on powder titania: Consequences for the recovery of silver. **Journal of Catalysis**, v. 113, p. 72–81, 1988.

HU, L.; FLANDERS, P. M.; MILLER, P. L.; STRATHMANN, T. J. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2612–2626, 2007.

HU, M.; GHOSHAL, A.; MARQUEZ, M.; KIK, P. G. Single particle spectroscopy study of metal-film-induced tuning of silver nanoparticle plasmon resonances. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 7509–7514, 2010.

HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G. –Y.; VON GUNTEN, U.; **Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation process**. Environmental

Science and Technology, v. 37, n 5, 2003, p. 1016-1024

HURUM, D. C.; AGRIOS, A. G.; GRAY, K. A.; RAJH, T.; THURNAUER, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR. , v. 107, p. 4545–4549, 2003.

IANCU, V.; BAIA, M.; DIAMANDESCU, L.; et al. Weighting the influence of TiO<sub>2</sub> anatase/brookite ratio in TiO<sub>2</sub>-Ag porous nanocomposites on visible photocatalytic performances. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, n. 1, p. 234–239, 2013.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

ILIEV, V.; TOMOVA, D.; BILYARSKA, L.; ELIYAS, A.; PETROV, L. Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 266–271, 2006.

JIANG, L.; ZHOU, G.; MI, J.; WU, Z. Fabrication of visible-light-driven one-dimensional anatase TiO<sub>2</sub>/Ag heterojunction plasmonic photocatalyst. **Catalysis Communications**, v. 24, p. 48–51, 2012.

JIN, E. M.; PARK, K.-H.; JIN, B.; YUN, J.-J.; GU, H.-B. Photosensitization of nanoporous TiO<sub>2</sub> films with natural dye. **Phys. Scr. Phys. Scr.**, v. 139, p. 1–5, 2010.

JONES, O. A.; LESTER, J. N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: A threat to drinking water? **Trends in Biotechnology**, v. 23, n. 4, p. 163–167, 2005.

KADIB, A. EL; MOLVINGER, K.; CACCIAGUERRA, T.; BOUSMINA, M.; BRUNEL, D. Chitosan templated synthesis of porous metal oxide microspheres with filamentary nanostructures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 301–307, 2011.

KAMAT, P. V; CHAUVET, J.-P.; FESSENDEN, R. W. Photoelectrochemistry in Particulate Systems. 4. Photosensitization of a TiO<sub>2</sub>, Semiconductor with a Chlorophyll Analogue. **J . Phys. Chem**, v. 90, p. 1389–1394, 1986.

KATHIRAVAN, A.; CHANDRAMOHAN, M.; RENGANATHAN, R.; SEKAR, S. Cyanobacterial chlorophyll as a sensitizer for colloidal TiO<sub>2</sub>. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 5, p. 1783–1787, 2009.

KATHIRAVAN, A.; RENGANATHAN, R. Effect of anchoring group on the photosensitization of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles with porphyrins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 2, p. 401–407, 2009.

KAVITHA, R.; DEVI, L. G. Synergistic effect between carbon dopant in titania lattice and surface carbonaceous species for enhancing the visible light photocatalysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 857–867, 2014.

KAWAHARA, K.; SUZUKI, K.; OHKOW, Y.; TATSUMA, T. Electron transport in silver-semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolor photochromism. **Physical chemistry Chemical Physics**, v. 7, p. 3851–3855, 2005.

KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 668–677, 2003.



KIM, H.; KIM, W.; MACKEYEV, Y.; et al. Selective oxidative degradation of organic pollutants by singlet oxygen-mediated photosensitization: Tin porphyrin versus C60 aminofullerene systems. **Environmental Science and Technology**, v. 46, p. 9606–9613, 2012.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. DE. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 51–57, 1999.

KOHTANI, S.; NISHIOKA, S.; YOSHIOKA, E.; MIYABE, H. Dye-sensitized photo-hydrogenation of aromatic ketones on titanium dioxide under visible light irradiation. **Catalysis Communications**, v. 43, p. 61–65, 2014.

KONG, J.; SONG, C.; ZHANG, W.; et al. Enhanced visible-light-active photocatalytic performances on Ag nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Superlattices and Microstructures**, v. 109, p. 579–587, 2017. Elsevier Ltd.

KONOVALOVA, T. A.; LAWRENCE, J.; KISPERT, L. D. Generation of superoxide anion and most likely singlet oxygen in irradiated TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified by carotenoids. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 1, p. 1–8, 2004.

KREJCÍKOVÁ, S.; MATEJOVÁ, L.; KOČI, K.; et al. Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, p. 119–125, 2012.

KUMAR, A.; MATHUR, N. Photocatalytic oxidation of aniline using Ag<sup>+</sup>-loaded TiO<sub>2</sub> suspensions. **Applied Catalysis A: General**, v. 275, n. 1–2, p. 189–197, 2004.

KÜMMERER, K.; HENNINGER, A. Promotion resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 9, n. 12, p. 1203–1214, 2003.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031–1045, 2013.

LARSON, R. A.; STACKHOUSE, P.; CROWLEY, T. 2',3',4',5'-Tetraacetyl Riboflavin - a Potentially Useful Photosensitizing Agent for the Treatment of Contaminated Waters. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 202, p. 29–Envr, 1991.

LEE, D. S.; CHEN, Y. W. Nano Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by chemical deposition and its photocatalytic activity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 705–712, 2014.

LEE, M. S.; HONG, S. S.; MOHSENI, M. Synthesis of photocatalytic nanosized TiO<sub>2</sub>-Ag particles with sol-gel method using reduction agent. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 242, p. 135–140, 2005.

LEI, X. F.; XUE, X. X.; YANG, H. Preparation and characterization of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 396–403, 2014.

LI, X. Z.; LI, F. B. Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 11, p. 2381–2387, 2001.

LIANG, H.; JIA, Z.; ZHANG, H.; WANG, X.; WANG, J. Photocatalysis oxidation activity regulation of Ag/TiO<sub>2</sub> composites evaluated by the selective oxidation of Rhodamine B. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 1–10, 2017. Elsevier B.V.

LIN, H.; HUANG, C. P.; LI, W.; et al. Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, p. 1–11, 2006.

LIN, Z.; WANG, X.; LIU, J.; et al. On the role of localized surface plasmon resonance in UV-Vis light irradiated Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysis systems: pros and cons. **Nanoscale**, v. 7, n. 9, p. 4114–4123, 2015. Royal Society of Chemistry.

LIU, H.; DENG, L.; SUN, C.; LI, J.; ZHU, Z. Titanium dioxide encapsulation of supported Ag nanoparticles on the porous silica bead for increased photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 82–90, 2015.

LIU, Z.; CHEN, J.; ZHANG, Y.; WU, L.; LI, X. The effect of sandwiched Ag in the wall of TiO<sub>2</sub> nanotube on the photo-catalytic performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, p. 1–5, 2011.

LÓPEZ ORTIZ, A.; MELÉNDEZ ZARAGOZA, M.; SALINAS GUTIÉRREZ, J.; MARQUES DA SILVA PAULA, M.; COLLINS-MARTÍNEZ, V. Silver oxidation state effect on the photocatalytic properties of Ag doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production under visible light. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 48, p. 17308–17315, 2015.

LUDIN, N. A.; AL-ALWANI MAHMOUD, A. M.; BAKAR MOHAMAD, A.; et al. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 386–396, 2014.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2015.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 1–15, 2002.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1–59, 2009.

MAO, X.; FAN, C.; WANG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, X. RhB-sensitized effect on the enhancement of photocatalytic activity of BiOCl toward bisphenol-A under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 517–525, 2014.

MARTIN, S. T.; HERRMANNT, H.; HOFFMANN, M. R.; KECK, W. M. Time-resolved Microwave Conductivity Part 2.-Quantum-sized TiO, and the Effect of Adsorbates and Light Intensity on Charge-carrier Dynamics. **J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS**, , n. 21, p. 90–3323, 1994.

MELO, M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. DO C.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: Um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872–1878, 2012.

MELO, S. A S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with  $\text{TiO}_2$  and simulated solar irradiation. **Water Research**, v. 42, p. 585–594, 2008.

MILLS, A. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, p. 144–149, 2012.

MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, p. 1–35, 1997.

MILLS, A.; WANG, J. Photobleaching of methylene blue sensitised by  $\text{TiO}_2$ : An ambiguous system? **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 127, n. 1–3, p. 123–134, 1999.

MIRANDA-GARCÍA, N.; SUÁREZ, S.; SÁNCHEZ, B.; et al. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized  $\text{TiO}_2$  in a solar pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 3–4, p. 294–301, 2011.

MOLINARI, R.; PIRILLO, F.; LODDO, V.; PALMISANO, L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline  $\text{TiO}_2$  and a nanofiltration membrane reactor. **Catalysis Today**, v. 118, n. 1–2, p. 205–213, 2006.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169–189, 2012.

NAOI, K.; OHKO, Y.; TATSUMA, T.  $\text{TiO}_2$  Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior. **Journal of the American Chemical Society**, 2004.

NASIRIAN, M.; MEHRVAR, M. Modification of  $\text{TiO}_2$  to enhance photocatalytic degradation of organics in aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4072–4082, 2016.

NASUHOGLU, D.; YARGEAU, V.; BERK, D. Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ( $\lambda_{\text{max}}=254\text{nm}$ ). **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 67–75, 2011.

NAWI, M. A.; JAWAD, A. H.; SABAR, S.; NGAH, W. S. W. Immobilized bilayer  $\text{TiO}_2$ /chitosan system for the removal of phenol under irradiation by a 45watt compact fluorescent lamp. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 288–296, 2011.

NG, K. H.; LEE, C. H.; KHAN, M. R.; CHENG, C. K. Photocatalytic degradation of recalcitrant POME waste by using silver doped titania: Photokinetics and scavenging studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 282–290, 2016.

NIU, J.; ZHANG, L.; LI, Y.; et al. Effects of environmental factors on sulfamethoxazole photodegradation under simulated sunlight irradiation: Kinetics and mechanism. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 6, p. 1098–1106, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. NOGUEIRA, 1998 - A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental.pdf. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOSSOL, A. B. D. S. **Preparo, caracterização e aplicação de nanocompósitos  $\text{TiO}_2/\text{C}$  na degradação de poluentes emergentes por fotocatalise heterogênea.**, 2015.

Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química.

NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Citation: Review of Scientific Instruments J. Appl. Phys. J. Vac. Sci. Technol. B J. Appl. Phys. J. Appl. Phys**, v. 801, n. 10, p. 46107–143102, 2009.

OHKO, Y.; TATSUMA, T.; FUJII, T.; et al. Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles. **Letters - Nature Publishing Group**, v. 2, p. 29–31, 2003.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82–86, 2001.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O. O.; LI, D.; ABE, R. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 179–182, 2010.

OKUMU, J.; DAHMEN, C.; SPRAFKE, A. N.; LUYSEBERG, M.; PLESSEN, G.; Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 094305-1-094305-6, 2005.

OROS-RUIZ, S.; ZANELLA, R.; PRADO, B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-P25. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 28–35, 2013.

PAN, L.; ZOU, J. J.; WANG, S.; et al. Enhancement of visible-light-induced photodegradation over hierarchical porous TiO<sub>2</sub> by nonmetal doping and water-mediated dye sensitization. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 252–258, 2013.

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, p. 1–20, 2013.

PATEL, A. D.; LUNER, P. E.; KEMPER, M. S. Quantitative analysis of polymorphs in binary and multi-component powder mixtures by near-infrared reflectance spectroscopy. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 206, p. 63–74, 2000.

PEI, D.; LUAN, J. Development of visible light-responsive sensitized photocatalysts. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1–13, 2012.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES DE MORAES, S.; PELEGRINI, R.; et al. Evaluation of ZnO, TiO<sub>2</sub> and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v. 36, n. 9, p. 2119–2133, 1998.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; et al. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO<sub>2</sub> concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 131–137, 2012.

PUBCHEM. **Sulfamethoxazole**. Disponível em:

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sulfamethoxazole#section=Chemical-and-Physical-Properties>>. Acesso em 28 set. 2018.

RAJESHWAR, K. Photoelectrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 1067–1082, 1995.

RAMOS, D. D. **Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag metilviologênio em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Ag**, 2012. Universidade Federal De Mato Grosso Do Sul.

RAMOS, S.; HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment - A review. **Science of the Total Environment**, v. 526, p. 278–311, 2015.

RENGARAJ, S.; LI, X. Z. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 243, n. 1, p. 60–67, 2006.

REYES, C.; FERNÁNDEZ, J.; FREER, J.; et al. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 184, n. 1–2, p. 141–146, 2006.

ROCHKIND, M.; PASTERNAK, S.; PAZ, Y. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: A critical review. **Molecules**, v. 20, n. 1, p. 88–110, 2015.

RODRIGUES, M. B. **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**, 2001. Universidade Federal Do Paraná. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química.

ROSA, S. M. C. **Preparo, caracterização e uso de nanocompósitos contendo TiO<sub>2</sub> e carvão ativado, visando a degradação de estrogênios por fotocatalise heterogênea**. 2014. Universidade Federal Do Paraná. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química.

RUPA, A. V.; MANIKANDAN, D.; DIVAKAR, D.; SIVAKUMAR, T. Effect of deposition of Ag on TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 906–913, 2007.

SÁGI, G.; CSAY, T.; PÁTZAY, G.; et al. Oxidative and reductive degradation of sulfamethoxazole in aqueous solutions: Decomposition efficiency and toxicity assessment. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 301, n. 2, p. 475–482, 2014.

SAHOO, C.; GUPTA, A. K.; PAL, A. Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag<sup>+</sup> doped TiO<sub>2</sub>. **Desalination**, v. 181, n. 1–3, p. 91–100, 2005.

SANTOS, J. F. L.; SANTOS, MA. J. L.; THESING, A.; et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016.

SAQUIB, M.; MUNEEB, M. Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions. **Desalination**, v. 155, p. 255–263, 2003.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; et al. Understanding TiO<sub>2</sub>



photocatalysis: Mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.

SCHNEIDER, J. T. **Investigação Da Geração De Espécies Radicais Durante a Degradação Fotocatalítica De Um Substrato Orgânico Modelo**, 2017. Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química.

SCLAFANI, A.; HERRMANN, J.-M. Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 113, p. 181–188, 1998.

SEERY, M. K.; GEORGE, R.; FLORIS, P.; PILLAI, S. C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189, n. 2–3, p. 258–263, 2007.

SHALINI, S.; BALASUNDARA PRABHU, R.; PRASANNA, S.; MALLICK, T. K.; SENTHILARASU, S. Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 1306–1325, 2015.

SOBANA, N.; MURUGANADHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Nano-Ag particles doped TiO<sub>2</sub> for efficient photodegradation of Direct azo dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, n. 1–2, p. 124–132, 2006.

SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; PEREIRA, J. H. O. S.; et al. Photolytic and TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic drug lorazepam (Lorenin® pills) under artificial UV light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study. **Solar Energy**, v. 87, p. 219–228, 2013.

SOUZA, K. V. DE. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**, 2009. Universidade Federal do Paraná.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 329, p. 99–113, 2004.

STOEV, G.; MICHAILOVA, A. Quantitative determination of sulfonamide residues in foods of animal origin by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 871, p. 37–42, 2000.

STREIT, N. M.; CANTERLE, L. P.; CANTO, M. W. DO; HECKTHEUER, L. H. H. As clorofilas. **Ciência Rural**, v. 35, n. 3, p. 748–755, 2005.

STUCCHI, M.; BIANCHI, C. L.; ARGIRUSIS, C.; et al. Ultrasound assisted synthesis of Ag-decorated TiO<sub>2</sub> active in visible light. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, n. July 2017, p. 282–288, 2018.

SUN, B.; SMIRNIOTIS, P. G. Interaction of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> particles in aqueous photooxidation. **Catalysis Today**, v. 88, p. 49–59, 2003.

SUNG-SUH, H. M.; CHOI, J. R.; HAH, H. J.; KOO, S. M.; BAE, Y. C. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO<sub>2</sub> under visible and UV light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, p. 37–44, 2004.

SYAFINAR, R.; GOMESH, N.; IRWANTO, M.; FAREQ, M.; IRWAN, Y. M. Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). **Energy Procedia**, v. 79, p. 896–902, 2015. Elsevier B.V.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Caderno temático - Processos Oxidativos Avançados. **Caderno Temático**, v. 03, p. 1–83, 2004.

TENNAKONE, K.; KUMARA, G. R. R. A.; KUMARASINGHE, A. R.; SIRIMANNE, P. M.; WIJAYANTHA, K. G. U. Efficient photosensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by tannins and related phenolic substances. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 94, n. 2–3, p. 217–220, 1996.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; SIRTORI, C.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere**, v. 77, n. 10, p. 1292–1298, 2009

TSCHIRCH, J.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.; et al. Photodegradation of methylene blue in water, a standard method to determine the activity of photocatalytic coatings? **Research on Chemical Intermediates**, v. 34, n. 4, p. 381–392, 2008.

TSENG, W. J.; KAO, S. M.; HSIEH, J. H. Photocatalytic and bactericidal activity of mesoporous TiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposite particles. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 10494–10500, 2015.

TUNC, I. The effect of the presence of Ag nanoparticles on the photocatalytic degradation of oxalic acid adsorbed on TiO<sub>2</sub> nanoparticles monitored by ATR-FTIR. **Materials Chemistry and Physics**, v. 144, p. 444–450, 2014.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115–130, 2014.

VAMATHEVAN, V.; AMAL, R.; BEYDOUN, D.; LOW, G.; MCEVOY, S. Silver metallisation of titania particles: Effects on photoactivity for the oxidation of organics. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, n. 1–2, p. 127–139, 2004.

VARGAS, V. M. M.. **Desenvolvimento de nanocompósitos formados por polianilina, nanotubos de carbono e dióxido de titânio visando a fotodegradação de fármaco**, 2013. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Dissertação de Mestrado

VIET, P. VAN; PHAN, B. T.; MOTT, D.; et al. Silver nanoparticle loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes with high photocatalytic and antibacterial activity synthesized by photoreduction method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 352, p. 106–112, 2018.

VIJAYA CHAMUNDEESWARI, S. P.; JAMES JEBASEELAN SAMUEL, E.; SUNDARAGANESAN, N. Molecular structure, vibrational spectra, NMR and UV spectral analysis of sulfamethoxazole. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 1–10, 2014.

VINU, R.; POLISETTI, S.; MADRAS, G. Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 784–797, 2010.

WANG, H.; ZHOU, D.; WU, Z.; et al. The visible light degradation activity and the photocatalytic mechanism of tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin sensitized TiO<sub>2</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 57, p. 311–319, 2014.

WANG, P.; WANG, D.; XIE, T.; et al. Preparation of monodisperse Ag/Anatase TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, p. 181–183, 2008.

WANG, Y.; LI, Z.; TIAN, Y.; et al. Facile method for fabricating silver-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical property. **Materials Letters**, v. 122, p. 248–251, 2014.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan - Equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 693–702, 2004.

WU, T.; LIN, T.; ZHAO, J.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dyes. 9. Photooxidation of a squarylium cyanine dye in aqueous dispersions under visible light irradiation. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 1379–1387, 1999.

XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; DROSOU, C.; BREBOU, C.; et al. Kinetics of UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 163–168, 2011.

XIE, M.; CHEN, J.; WANG, J.; et al. Exploring the sensitization properties of thienyl-functionalized tripyrrole Ru(II) complexes on TiO<sub>2</sub> (101) surface: a theoretical study. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 134, n. 4, p. 1–14, 2015.

XIN, B.; JING, L.; REN, Z.; WANG, B.; FU, H. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 7, p. 2805–2809, 2005.

XU, H.; LI, G.; LIU, N.; et al. Ag @ hierarchical TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures for enhanced photocatalysis. **Materials Letters**, v. 142, p. 324–327, 2015.

YAN, X.; OHNO, T.; NISHIJIMA, K.; ABE, R.; OHTANI, B. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania. **Chemical Physics Letters**, v. 429, n. 4–6, p. 606–610, 2006.

YIN, H.; WANG, X.; WANG, L.; et al. Ag/AgCl modified self-doped TiO<sub>2</sub> hollow sphere with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 44–52, 2016.

YINGHUA, L.; HUAN, W.; LI, L.; WENQUAN, C. Facile Synthesis of Ag@AgCl Plasmonic Photocatalyst and Its Photocatalytic Degradation under Visible Light. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 44, n. 5, p. 1088–1093, 2015. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research (China).

YOU, X.; CHEN, F.; ZHANG, J.; ANPO, M. A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide. **Catalysis Letters**, v. 102, n. 3–4, p. 247–250, 2005.

YURDAKAL, S.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V.; et al. Photodegradation of pharmaceutical drugs in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Mechanism and kinetics. **Catalysis Today**, v. 129, p. 9–15, 2007.

ZAINAL, Z.; HUI, L. K.; HUSSEIN, M. Z.; ABDULLAH, A. H.; HAMADNEH, I. (MOH D K. R. Characterization of TiO<sub>2</sub>-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 138–145, 2009.



ZAMARION, V. D. M. Estudos e Aplicações de Ressonância Plasmônica Superficial em Nanosondas SERS. , 2008.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; HASNAIN ISA, M. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1–36, 2015.

ZEISS. **Fundamentals of Mercury Arc Lamps**. Disponível em: < <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/mercuryarc.html>>. Acesso em 04 out. 2018.

ZHANG, F.; ZHAO, J.; SHEN, T.; et al. TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO<sub>2</sub> dispersions under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 147–156, 1998.

ZHANG, P.; LI, X.; WU, X.; ZHAO, T.; WEN, L. Influence of In<sup>3+</sup>-doping and Ag<sup>0</sup>-depositing on the visible-light-induced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 673, p. 405–410, 2016.

ZHANG, X.; CHEN, Y. L.; LIU, R. S.; TSAI, D. P. Plasmonic photocatalysis. **Reports on Progress in Physics**, v. 76, n. 4, 2013.

ZHANG, Y.; SIVAKUMAR, M.; YANG, S.; ENEVER, K.; RAMEZANIANPOUR, M. Application of solar energy in water treatment processes: A review. **Desalination**, v. 428, n. November 2016, p. 116–145, 2018.

ZHAO, J.; NGUYEN, S. C.; YE, R.; et al. A Comparison of Photocatalytic Activities of Gold Nanoparticles Following Plasmonic and Interband Excitation and a Strategy for Harnessing Interband Hot Carriers for Solution Phase Photocatalysis. **ACS Central Science**, v. 3, n. 5, p. 482–488, 2017.

ZHAO, X.; LV, L.; PAN, B.; et al. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2–3, p. 381–394, 2011.

ZHOU, W.; MOORE, D. E. Photochemical decomposition of sulfamethoxazole. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 110, n. 1, p. 55–63, 1994.

ZHOU, W.; MOORE, D. E. Photosensitizing activity of the anti-bacterial drugs sulfamethoxazole and trimethoprim. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 39, n. 1, p. 63–72, 1997.

ZHU, H.; JIANG, R.; FU, Y.; et al. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO<sub>2</sub>/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. **Desalination**, v. 286, p. 41–48, 2012.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

ZYOUND, A.; ZAATAR, N.; SAADEDDIN, I.; et al. Alternative natural dyes in water purification: Anthocyanin as TiO<sub>2</sub>-sensitizer in methyl orange photo-degradation. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 6, p. 1268–1275, 2011.

## ANEXO I

### TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A área de Química de Materiais vive uma época muito produtiva, não apenas em razão do desenvolvimento de novas rotas de síntese ou da identificação de novos materiais, mas também em razão da existência de todo um arsenal de técnicas de análise que permitem desde a caracterização da superfície do material, até a elucidação das ligações entre os átomos.

Neste trabalho, várias técnicas instrumentais permitiram caracterizar alguns dos materiais produzidos, o que torna necessária, pelo menos, uma breve descrição acerca dos seus principais fundamentos e aplicações.

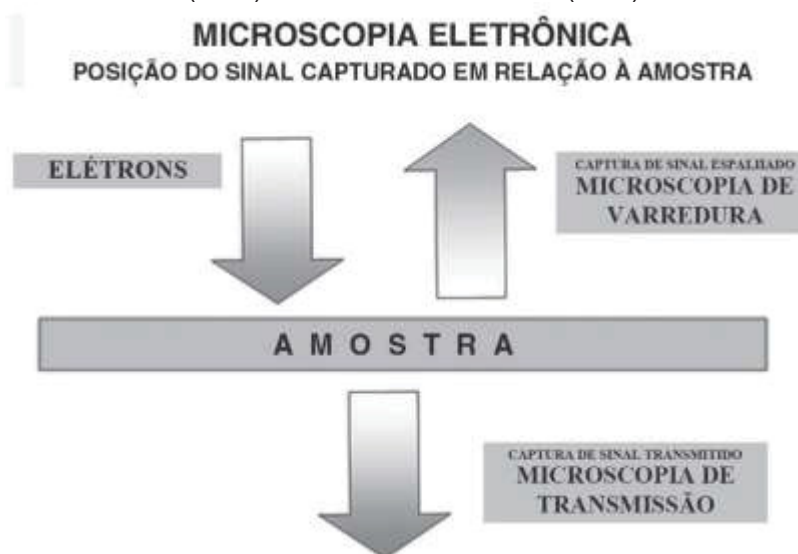
#### *MICROSCOPIA ELETRÔNICA*

O principal objetivo da microscopia é tornar visíveis as estruturas que não podem ser vistas a olho nu ( $\sim 0,2$  mm). Neste sentido pode-se destacar a microscopia óptica e a eletrônica.

A microscopia óptica é bastante utilizada e difundida, sendo uma das técnicas mais antigas para a observação de estruturas. Basicamente, as lentes ocular e objetiva são posicionadas a fim de melhorar e ampliar a imagem que é transpassada por um feixe de luz. A evolução da qualidade das lentes ópticas possibilitou o uso desta ferramenta até o início do século XX. Entretanto, ainda apresenta algumas limitações quanta a sua magnificação (máx. 2.000x) e, dependendo do material, as imagens podem ficar borradas, o que levou então a busca de obtenção de imagens mais nítidas e mais ampliadas, dando início então à microscopia eletrônica que, em equipamentos mais modernos, é capaz de magnificações de até 300.000x. (BRUNDLE et al, 1992; SHACKELFORD, 2008; BANDYOPADHYAY et al, 2013; CRAIEVICH et al, 2015).

O funcionamento do microscópio eletrônico é muito semelhante ao microscópio óptico, onde a diferença principal está na fonte de excitação. Enquanto que na microscopia óptica a luz é a fonte de excitação, na microscopia eletrônica são os elétrons. Como consequência, na microscopia eletrônica as lentes que são originalmente de vidro (microscópio óptico) são substituídas por lentes magnéticas. A maneira como esses elétrons interagem na amostra diferencia entre a microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, conforme apresentado na Figura 1 (BRUNDLE et al, 1992; SHACKELFORD, 2008; BANDYOPADHYAY et al, 2013; CRAIEVICH et al, 2015).

FIGURA 1 - DIFERENÇA BÁSICA ENTRE A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E A DE TRANSMISSÃO (TEM)



FONTE: Adaptado de Craievich et al (2013)

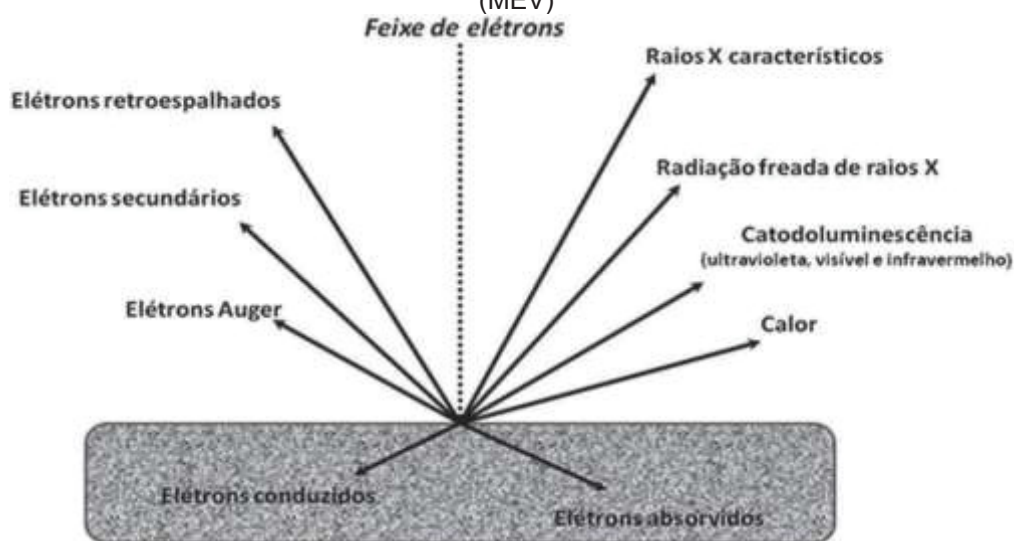
#### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Em linhas gerais, a microscopia eletrônica de varredura utiliza um feixe de elétrons que explora a superfície da amostra e desta forma, é capaz de fornecer informações sobre a sua morfologia (BRUNDLE et al, 1992; CRAIEVICH et al, 2015). Por meio da aplicação de um potencial positivo em um filamento, o feixe de elétrons é gerado. Após a emissão dos elétrons, o feixe sofre ação de um potencial negativo para diminuir a nuvem de elétrons gerados e focalizá-los, sendo possível também controlar a velocidade de aceleração dos elétrons gerados. É importante ressaltar que, devido à geração de elétrons, o sistema interno precisa ficar sob vácuo (BRUNDLE et al, 1992; DEDAVID et al, 2007; SHACKELFORD, 2008; BANDYOPADHYAY et al, 2013; CRAIEVICH et al, 2015).

Por utilizar o feixe de elétrons é importante que a amostra seja eletricamente condutora, caso contrário haverá acúmulo de carga na superfície da amostra que pode deformar e fornecer informações incorretas e distorcidas. Desta forma, materiais de natureza condutora são facilmente analisados, enquanto que materiais isolantes precisam ser recobertos por uma camada fina de material condutor inerte (ex. ouro e carbono; processo denominado “metalização”) (CRAIEVICH et al, 2015). Para fazer a análise, a amostra deve ser depositada sob uma fita dupla face de cobre ou carbono, e esta fita com a amostra é colocada em um porta amostra de alumínio, com diâmetro de 12,7 mm e 8 mm de altura para então ser colocada na cavidade do microscópio. Se houve a necessidade de metalizar o material, ela é considerada uma técnica destrutiva, caso contrário categoriza-se como não destrutiva.

Quando os elétrons são incididos eles sofrem interações (Figura 2) com a amostra e as diferentes interações são captadas pelos detectores e resultam na formação da imagem superficial da amostra. Cada interação resulta em elétrons com energias diferentes, o que torna possível separá-los. Entretanto são necessários diferentes detectores para formar as imagens. Dentre as imagens produzidas pelo MEV, as mais utilizadas são as formadas pelos elétrons secundários e os elétrons retroespalhados, e em muitos casos está acoplado um detector de raios-x característicos (BRUNDLE et al, 1992; DEDAVID et al, 2007; SHACKELFORD, 2008; BANDYOPADHYAY et al, 2013; CRAIEVICH et al, 2015).

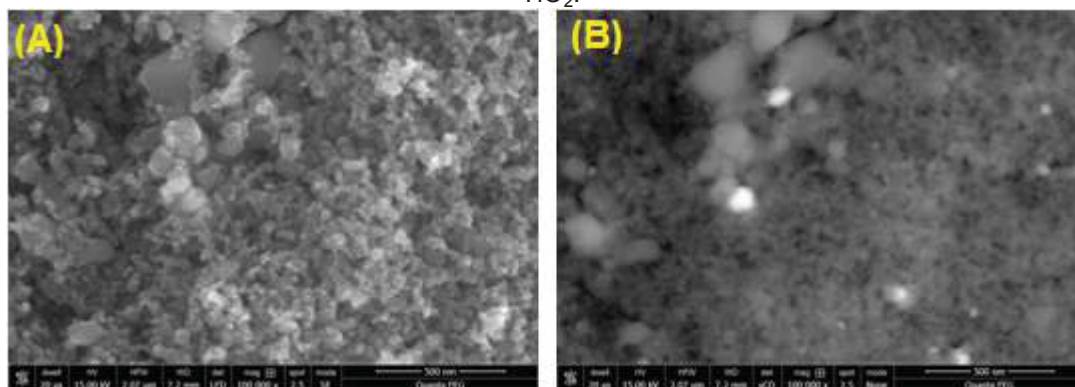
FIGURA 2 - INTERAÇÕES POSSÍVEIS ENTRE O FEIXE DE ELÉTRON INCIDIDO NA AMOSTRA (MEV)



FONTE: Craievich et al (2013)

Os elétrons secundários (do inglês “*secondary electron*” – SE) são de baixa energia e formam imagens com alta resolução, sendo responsáveis pelo contraste topográfico. Complementarmente, os elétrons retroespalhados (do inglês “*backscattered electron*” – BSE) apresentam maior energia e trazem informações sobre o contraste composicional (número atômico). Assim, regiões com maior número atômico são mais “brilhantes” que regiões de menores números atômicos, conseqüentemente, quanto maior a diferença entre os números atômicos, maior o contraste na imagem. Nas figuras abaixo a mesma imagem foi obtida pela interação dos elétrons secundários (Figura 3 (A)) e pela interação dos elétrons retroespalhados (Figura 3 (B)), e a diferença entre elas é nítida.

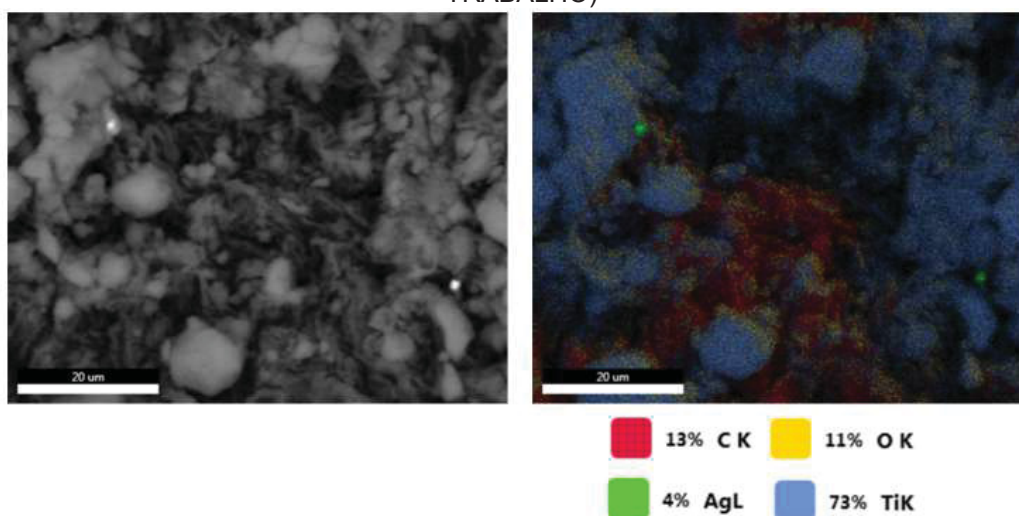
FIGURA 3 – DIFERENÇAS NA MESMA IMAGEM DE MEV (A) OBTIDA PELOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS; (B) OBTIDA PELOS ELÉTRONS RETROESPALHADOS. IMAGENS DE Ag-TiO<sub>2</sub>.



FONTE: O autor

A emissão de raios x característicos permite conhecer os elementos presentes na amostra, o mais usual é o detector de energia dispersiva (do inglês “*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*”, EDS). Cada elemento tem uma interação específica com a radiação incidente e a geração de raios-X também se torna específica e pode ser categorizada como uma microanálise semi-quantitativa não destrutível, onde é possível avaliar a composição pontualmente ou em uma área pré-determinada. Para serem detectados os elementos devem ter uma porcentagem em massa de no mínimo 0,1% (CRAIEVICH et al, 2013). Na Figura 4 estão as imagens de MEV e ao lado o EDS (mapeamento químico) da mesma região, onde é possível distinguir a distribuição dos elementos na superfície do material.

FIGURA 4 - IMAGENS DE MEV (A ESQUERDA) E EDS (A DIREITA) DE Ag-TiO<sub>2</sub> MOSTRANDO A COMPOSIÇÃO ELEMENTAL DA MICROREGIÃO DA AMOSTRA. (MATERIAL OBTIDO NESTE TRABALHO)



FONTE: O autor

### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – MET

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) apresenta maior resolução que o MEV, enquanto que no MEV a potência do feixe de elétrons é no máximo 25 KV, no MET pode chegar até 300 KV. Essa diferença de energia influencia na interação dos elétrons com a amostra e consequentemente na imagem fornecida pela técnica. O comprimento de onda dos elétrons incididos é inversamente proporcional à energia do feixe. Desta forma, quanto menor o comprimento de onda dos elétrons maior a energia incidente. Por apresentarem baixos comprimentos de onda, os elétrons são capazes de atravessar a amostra e o equipamento detecta e forma a imagem de acordo com os elétrons que passaram. A amostra deve ser “transparente” para os elétrons ou dispersas em um filme muito fino; amostras muito espessas não apresentam boa resolução. As imagens de MET são formadas pelos elétrons capazes de atravessar a amostra, uma parte é difratada e outra é transmitida, por isso qualquer variação na cristalinidade do material resulta em uma variação na difração/transmissão dos elétrons (BRUNDLE et al, 1992; SHACKELFORD, 2008).

Para a obtenção das imagens de TEM de materiais particulados, utiliza-se como suporte uma grade metálica (Cu, Ni ou Au) recoberta por um filme de formvar, essa grade é de 3 mm e há variação quanto ao mesh, sendo o mais comum 200 mesh. A amostra deve ser dispersa em um líquido compatível e de fácil evaporação (normalmente utilizam-se solventes), onde uma gota de solvente é depositada na grade e deve-se deixar evaporar completamente para fazer a análise. Esta etapa é bastante crucial, uma vez que a deposição de muito material acarreta em aglomerados no MET e compromete o objetivo da análise, ademais as grades são de uso exclusivo por amostra e não podem ser reutilizadas. Por outro lado, caso a amostra a ser analisada está na forma de filme fino (<200 nm), o próprio filme é depositado no porta amostra, dispensando o uso da grade. Por conta do preparo de amostra ela é considerada uma técnica destrutiva.

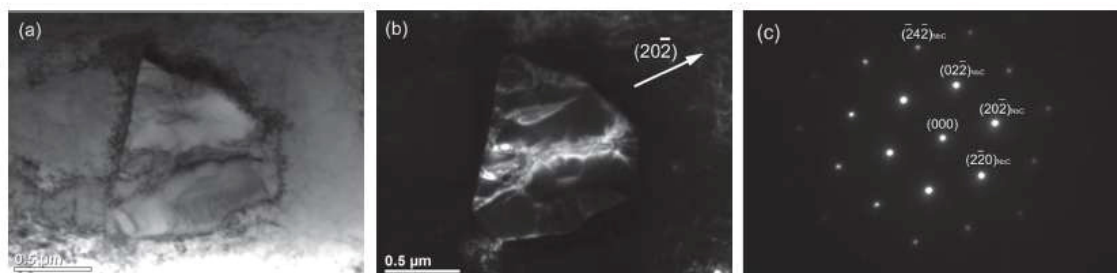
A TEM é bastante empregada para análise de morfologia, estrutura cristalina, relação e orientação de fases cristalinas e também defeitos estruturais do material. Esta técnica não tem a capacidade de diferenciar espécies atômicas, entretanto a dispersão sofrida pelos elétrons quando atingem átomos maiores é diferente de quando atingem átomos menores (BRUNDLE et al, 1992).

A aquisição de imagens pode ser feita pelos elétrons transmitidos, denominada campo claro, ou formada pelos elétrons difratados, denominado campo escuro, sendo que cada modo fornece informações diferentes. De maneira geral, é mais comum encontrar na literatura as imagens de campo claro. Neste caso as regiões que interagem com os elétrons aparecem escuras e o que não interage fica claro; o oposto é válido para



a imagem de campo escuro. Ainda em relação ao MET há o modo de aquisição de difração de elétrons, comumente chamada de SAED (do inglês “*selected area electron diffraction*”) que fornece características cristalográficas do material. Na Figura 5 tem-se um exemplo de cada uma das imagens obtidas pelo TEM, as imagens são do trabalho de Silva et al (2012). (BRUNDLE et al, 1992; SHACKELFORD, 2008)

FIGURA 5 – IMAGEM DE CARBONITRETO DE TI NB (A) EM CAMPO CLARO; (B) EM CAMPO ESCURO; (C) PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS DE ÁREA SELECIONADA INDEXADO COMO NBC



FONTE: Silva et al (2012).

#### DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

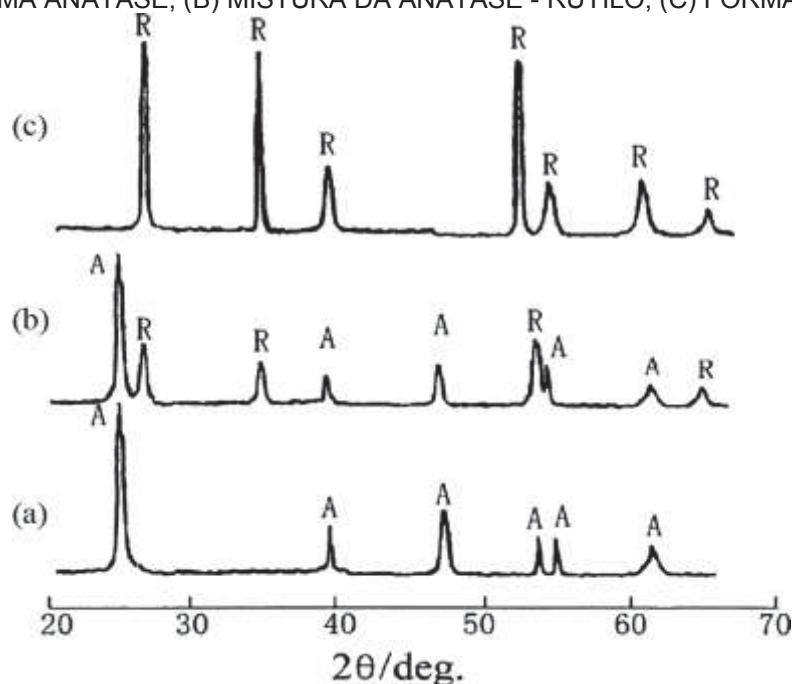
A difração de raios X é a técnica mais indicada para a identificação de formas cristalinas e de estruturas de materiais, além de ser uma técnica não destrutiva, não é necessária aplicação de vácuo para a emissão de raios X o que a torna mais atrativa (BRUNDLE et al, 1992; SHACKELFORD, 2008; CRAIEVICH et al, 2015).

Quando os raios X são incididos na amostra eles são difratados pelos átomos (centro de espalhamento) e essa difração é única para cada cristal, pois o arranjo estrutural interfere nesta difração. Desta forma, essa técnica serve como padrão para comparar e/ou identificar estruturas químicas de materiais sólidos, há um banco de dados de padrões conhecidos (BRUNDLE et al, 1992; SHACKELFORD, 2008; CRAIEVICH et al, 2015).

A estrutura cristalina tem a sua forma regular e repetitiva, e atua como uma grade de difração subnanométrica para a radiação incidente, isso faz com que o espaçamento entre os planos cristalinos (análogos às coordenadas) seja igual, o que possibilita estimar a geometria da célula unitária do cristal (BRUNDLE et al, 1992; SHACKELFORD, 2008). Para exemplificar, na figura 6 tem-se o difratograma de raios X para o  $\text{TiO}_2$ . Nota-se que há distinção bastante evidente no difratograma da fase anatase e da fase rutilo e, mesmo apresentando a mesma composição (Titânio e oxigênio), o arranjo estrutural é diferente e consequentemente a difração é diferente.



FIGURA 6 - PADRÕES DE DRX PARA O  $\text{TiO}_2$  EM DIFERENTES ESTRUTURAS CRISTALINAS  
(A) FORMA ANATASE; (B) MISTURA DA ANATASE - RUTILO; (C) FORMA RUTILO



FONTE: Ijadpanah-Saravy et al, (2014)

## REFERENCIAS

BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S.; Characterization of Biomaterials. 1° ed. Waltham: Elsevier, 2013. 450p.

BRUNDLE, C. R.; Jr. EVANS, C. A.; WILSON, S. Encyclopedia of Materials Characterization: surface, interfaces, thin films. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992. 751p.

CRAIEVICH, A. F.; RAMOSN, A. P.; CERÓN, A. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; DEDA, D. K.; LAMAS, D. G.; LEITE, F. L.; FERRI, F. A.; KELLERMANN, G.; VARELA, J. A.; FURINI, L. N.; SILVA, M. A. P.; NETO, M. O.; GARCIA, P. S.; AOKI, P. H. B.; ALESSIO, P.; TARARAM, R.; Técnicas de nanocaracterização. 1° ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; Microscopia: Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre – RS, EDIPUCRS, 2007. 60p.

IJADPANAH-SARAVY, H.; SAFARI, M.; KHODADADI-DARBAN, A.; REZAEI, A.; Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater. Analytical Letters, v. 47, 2014, p. 1772-1782.

SHACKELFORD, J. F.; Introdução à Ciência dos Materiais para Engenheiros/ 6° ed. James F. Shackelford: tradução Daniel Vieira: revisão técnica Nilson C. Cruz – São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556p.

SILVA, C. C.; AFONSO, C. R. M.; RAMIREZ, A. J.; MOTTA, M. F.; MIRANDA, H. C. DE; FARIAS, J. P. (2012). Aspectos metalúrgicos de revestimentos dissimilares com a superliga à base de níquel inconel 625. *Soldagem & Inspeção*, 17(3), 251-263.

## ANEXO II

### PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O principal objetivo do planejamento experimental é extrair do sistema o máximo de informações, por meio de um número mínimo de experimentos. Existem várias técnicas para planejar experimentos e elas variam de acordo com o principal objetivo do planejamento (por exemplo: triagem de variáveis, otimização experimental e modelagem). Quando as variáveis a serem estudadas já estão selecionadas, pode-se avaliar a influência delas sobre a resposta de interesse. Neste sentido, destaca-se o planejamento fatorial completo (CUNICO et al., 2008; NETO et al, 2010).

As variáveis que influenciam no sistema e que podem ser controladas são denominadas “fatores” e os “níveis” são os valores<sup>12</sup> que os fatores são avaliados, conforme exemplo mostrado na tabela 1. O planejamento mais simples é o que avalia os fatores em dois níveis (denominados (-) e (+)), como foi feito neste trabalho, assim pode-se dizer que um planejamento  $2^k$  avalia  $k$  fatores em 2 níveis (TEOFILO e FERREIRA, 2006; NETO et al, 2010).

TABELA 1 – FATORES E NÍVEIS DO PLANEJAMENTO  $2^3$  UTILIZADO PARA AVALIAR A DEGRADAÇÃO DO SULFAMETOXAZOL COM RADIAÇÃO SOLAR ARTIFICIAL – DADOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

	-	+
<b>pH</b>	4,0	8,0
<b>Densidade de potência</b>	6,0 W/m <sup>2</sup>	2,0 W/m <sup>2</sup>
<b>Concentração de TiO<sub>2</sub></b>	100 mg L <sup>-1</sup>	300 mg L <sup>-1</sup>

A principal característica dos planejamentos fatoriais completos é que eles avaliam todas as combinações possíveis de níveis dos fatores selecionados. Desta forma, no exemplo da tabela 1, tem-se 3 fatores (pH, densidade de potência e concentração de TiO<sub>2</sub>) em 2 níveis, portanto caracteriza-se como um planejamento fatorial  $2^3$ . Para que todas as combinações possíveis sejam avaliadas em um planejamento  $2^3$ , são necessários oito experimentos ( $2 \times 2 \times 2$ ), conforme mostrado na tabela 2. É possível trabalhar com mais níveis, entretanto deve-se ter cuidado para não exceder quantidade de experimentos e perder o foco do trabalho (TEOFILO e FERREIRA, 2006; NETO et al, 2010).

<sup>12</sup> Os níveis podem ser tanto quantitativos (ex. valores de pH) como qualitativos (ex. presença/ausência de luz).

TABELA 2 - COMBINAÇÕES POSSÍVEIS PARA UM PLANEJAMENTO 2<sup>3</sup>

Combinações				
Experimento	pH	Densidade de potência	Conc. TiO <sub>2</sub>	Resposta
1	-	-	-	19,40
2	+	-	-	47,84
3	-	+	-	39,22
4	+	+	-	66,11
5	-	-	+	14,94
6	+	-	+	50,67
7	-	+	+	35,98
8	+	+	+	72,79

Neste trabalho, a resposta é em porcentagem de degradação de SMX, e por meio destes valores é possível calcular os efeitos de cada fator no sistema estudado (efeitos de primeira ordem/efeitos principais). Para o cálculo dos efeitos principais faz-se a média da somatória das respostas levando em consideração o sinal do nível: (-) ou (+), conforme mostrado na equação abaixo, para o cálculo do efeito para o pH: onde  $y_+$  é a resposta no nível (+) do pH, e  $y_-$  é a resposta no nível (-); e o  $n_+$  e  $n_-$  correspondem ao número de ensaios no nível (+) e (-) respectivamente (TEOFILO e FERREIRA, 2006; NETO et al, 2010).

$$pH = \frac{\sum y_+}{n_+} - \frac{\sum y_-}{n_-}$$

O resultado da equação acima (neste caso 31,97) corresponde ao efeito que o fator "pH" tem no sistema, ou seja, a mudança do pH de 4,0 para 8,0 aumenta (efeito tem valor numérico positivo) a resposta, no caso porcentagem de degradação. Caso o efeito tivesse um valor numérico negativo, o efeito seria o contrário, a mudança do pH. O cálculo para o efeito principal dos demais fatores segue a mesma lógica.

Como no planejamento fatorial é avaliado todas as possíveis combinações pode ocorrer de dois (ou mais) fatores interagirem e juntos afetar a resposta do sistema. Neste sentido o efeito observado é denominado de efeitos de interação de ordem superior, segunda ordem (interação de dois fatores), terceira ordem (associação de três fatores) e assim por diante (FILHO, 2015).

No trabalho em questão, os efeitos de segunda ordem são entre:

- pH x Densidade de potência
- pH x Concentração de TiO<sub>2</sub>
- Densidade de potência x Concentração TiO<sub>2</sub>

E o de terceira ordem é a interação entre todos eles.

Para calcular o efeito de interação pode-se multiplicar o vetor dos níveis (+)/(-) entre as colunas dos fatores estudados, consequentemente há a geração de uma nova coluna. Na tabela 3 está exemplificado o cálculo para a interação entre pH e Densidade de potência, as demais interações seguem a mesma forma. O cálculo dos efeitos acompanha a mesma lógica que mostrado acima. No planejamento em questão, 2<sup>3</sup>, será possível calcular ao todo 7 efeitos, 3 de primeira ordem, 3 de segunda ordem e 1 de terceira ordem.

TABELA 3 - CALCULO DOS EFEITOS DE SEGUNDA ORDEM ENTRE PH E DENSIDADE DE POTÊNCIA

pH	Densidade de potência	pH x Densidade de potência <sub>2</sub>	Resposta
-	-	+	<b>19,40</b>
+	-	-	<b>47,84</b>
-	+	-	<b>39,22</b>
+	+	+	<b>66,11</b>
-	-	+	<b>14,94</b>
+	-	-	<b>50,67</b>
-	+	-	<b>35,98</b>
+	+	+	<b>72,79</b>

$$pHxDensidadede\ pot\ência = \frac{\sum y_+}{n_+} - \frac{\sum y_-}{n_-}$$

É importante salientar que estes planejamentos não levam em consideração o desvio experimental, que nada mais é que a variação “natural” da resposta, que diz respeito à variação de variáveis não controláveis no sistema. Por este motivo comumente adiciona-se um ponto cento central, que nada mais é que experimentos realizados em replicatas com níveis intermediários dos fatores estudados. Este ponto central é representado pelo “zero” (tabela 4) e não recebe variação dos níveis.

TABELA 4 - CONDIÇÕES DO PLANEJAMENTO, LEVANDO EM CONSIDERAÇÃO O PONTO CENTRAL

	-	0	+
pH	4,0	6,0	8,0
Densidade de potência	2,0 W m <sup>-2</sup>	3,0 W m <sup>-2</sup>	6,0 W m <sup>-2</sup>
Concentração de TiO <sub>2</sub>	100 mg L <sup>-1</sup>	200 mg L <sup>-1</sup>	300 mg L <sup>-1</sup>

A partir do ponto central estima-se estatisticamente o valor confiável para classificar um efeito como significativo ou não. Essa avaliação estatística leva em consideração o desvio padrão experimental ( $\sigma$ ) e a distribuição de *Student*<sup>13</sup>. Por ser uma

<sup>13</sup> É a distribuição de probabilidade teórica e segue um perfil gaussiano

amostragem pequena (replicatas -  $n$ ) é necessário avaliar por graus de liberdade ( $n-1$ ). Assim, existe uma tabela da distribuição de *Student* (tabela  $t$ ) com valores teóricos já calculados para cada grau de liberdade, e, ao multiplicar o desvio padrão experimental com o valor da tabela ( $\sigma \times t$ ), estima-se o valor limite para classificar o efeito como significativo ou não (TEOFILO e FERREIRA, 2006).

Quando o valor do efeito é superior que o desvio padrão studentizado, admite-se que o efeito é significativo, ou seja, a variação dos níveis interfere no sistema estudado. Em contrapartida, valores abaixo do desvio studentizado não são considerados significativos. A avaliação dos efeitos, sejam eles de primeira ordem ou superiores, é excepcional ao sistema, e deve-se ter cautela para não os avaliar erroneamente. Pois, como dito anteriormente, o planejamento experimental avalia todas as combinações possíveis e isso gera muita informação, desta forma é importante ter em mente o principal objetivo do planejamento e não perder o foco.

## REFERENCIAS

CUNICO, M. W. M.; CUNICOM M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N.; Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v. 9, n° 1, Jan/2008.

FILHO, E. R. P.; Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: EdUFSCar, 2015. 88p.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4° ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p.

TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C.; Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v. 29, n° 2, 2006, p. 338-350.